

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК 537.9, 538.985

ГРНТИ 29.19.11, 29.19.22, 29.19.16, 29.31.21

Инв. №

УТВЕРЖДЕНО:

Исполнитель:

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина»

От имени Руководителя организации

_____/ Иванов А.О. /
М.П.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 3 этапа Государственного контракта
№ П1462 от 04 сентября 2009 г. и Дополнению от 29 октября 2009 г. № 1/П1462,
Дополнению от 12 апреля 2010 г. № 2/П1462, Дополнению от 28 июля 2010 г. № 3,
Дополнению от 05 марта 2011 г. № 4

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-
педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации
мероприятия № 1.3.1 Проведение научных исследований молодыми учеными -
кандидатами наук.

Проект: Кристаллическая структура и оптические свойства наноструктур на основе
фторидов, допированных редкоземельными ионами

Руководитель проекта:

_____/Чернышев Владимир Артурович
(подпись)

Екатеринбург
2011 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

по Государственному контракту П1462 от 04 сентября 2009

с дополнительными соглашениями

от 29 октября 2009 г. № 1/П1462

от 12 апреля 2010 г. № 2/П1462

от 28 июля 2010 г. № 3

от 05 марта 2011 г. № 4

на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Руководитель темы:

кандидат физико-
математических наук,
доцент

_____ Чернышев В. А.
подпись, дата

Исполнители темы:

доктор физико-
математических наук,
профессор

_____ Никифоров А. Е.
подпись, дата

кандидат физико-
математических наук,
младший научный
сотрудник

_____ Можегоров А. А.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Наземных А. Д.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Слепухин Г. С.
подпись, дата

Реферат

Отчет 53 с., 1 ч., 8 рис., 25 табл., 46 источн., 0 прил.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: оптический спектр , кристаллическая структура , редкоземельные ионы , наноразмерные гетероструктуры , электронная структура , кристаллическое поле , *ab initio* расчеты

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 3 этапу Государственного контракта № П1462 "Кристаллическая структура и оптические свойства наноструктур на основе фторидов, допированных редкоземельными ионами" (шифр "НК-179П") от 04 сентября 2009 по направлению "Физика конденсированных сред. Физическое материаловедение" в рамках мероприятия 1.3.1 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.", мероприятия 1.3 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук и целевыми аспирантами в научно-образовательных центрах" , направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий." федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Цель работы - исследование оптического спектра наноструктур на основе фторидов MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$), допированных редкоземельными элементами. Для этого необходимо провести моделирование кристаллической структуры наноразмерных кластеров и одиночных примесных центров, образуемых редкоземельными R^{3+} ионами в структуре флюорита, при этом учесть искажения кристаллической решетки вблизи примеси, поскольку именно локальное окружение примесного иона обеспечивает основной вклад в кристаллическое поле и определяет его оптический спектр. Затем провести расчет кристаллического поля на редкоземельном ионе, входящем в состав кластера или примесного центра и его оптический спектр. Решение этой задачи позволит интерпретировать измеренные оптические спектры фторидов, активированных редкими землями, и предсказать, какой тип нанокластеров обеспечивает измеренный спектр. Интерпретация спектров без предварительных теоретических расчетов фактически невозможна, поскольку при значительных концентрациях примеси могут одновременно образовываться кластеры R^{3+} ионов и примесные центры разного типа.

Основные используемые модели - оболочечная модель для расчета кристаллической структуры и модель обменных зарядов для расчета кристаллического поля. Адекватность расчета кристаллической структуры в оболочечной модели обеспечивается двумя факторами. Степенью ионности связи в кристалле- поскольку оболочечная модель применяется именно для ионных кристаллов, и надежностью параметров взаимодействия «примесный ион- ионы решетки». В данной работе для определения параметров взаимодействия « R^{3+} ион- ионы решетки» используется оригинальный подход. Во фторидах $\text{MeF}_2:\text{R}^{3+}$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$) параметры $\text{R}^{3+}-\text{F}$ получаются из условия воспроизведения искажений во второй-четвертой координационных фторовых сферах, определенных из экспериментов по двойному электронно-ядерному резонансу в одиночных примесных центрах. Это позволяет воспроизвести искажения решетки достаточно точно. Для проверки

ионности связи в кристалле-матрице проводятся *ab initio* расчеты, определяется распределение зарядов и карта зарядовой плотности. Имеющаяся в наличии программа CRYSTAL позволяет сделать это различными методами- Хартри-Фока, функционала плотности. В результате делаются выводы о симметрии распределения заряда и адекватности использования для данного кристалла оболочечной модели, которая использует изотропные потенциалы, т.е. не учитывает направленность химической связи.

Совокупность этих подходов позволяет воспроизвести примесную кристаллическую структуру достаточно хорошо, адекватно рассчитать параметры кристаллического поля и оптический спектр редкоземельного иона в примесном кластере.

Инструментарий:

Компьютерное моделирование кристаллической структуры в рамках оболочечной модели и приближении парных межионных потенциалов. Используется пакет программ GULP 3.

Компьютерный расчет кристаллического поля с помощью собственного программного обеспечения. Точность расчета параметров кристаллического поля - 0.01 см^{-1} .

Компьютерный расчет оптического спектра редкоземельного иона с учетом J-J смешивания с использованием программы доктора Майка Рида (M.F. Reid, University of Canterbury).

Ab initio расчет методами Хартри-Фока и функционала плотности (DFT) структуры и динамики решетки кристаллов-матриц MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$), TiO_2 а также их зонной структуры. Используется программа CRYSTAL.

На данном этапе работ получены следующие результаты теоретических исследований:

Определены механизмы зарядовой компенсации примесных центров Eu^{3+} в эпитаксиальных гетероструктурах $\text{CdF}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{CaF}_2/\text{Si}$.

Рассчитан оптический спектр примесных центров Sm^{3+} во флюорите.

Рассчитана кристаллическая структура, частоты фононов в Г-точке, зонная структура CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , TiO_2 (рутил и анатаз фазы) методами Хартри-Фока и DFT. Показана необходимость учета межэлектронных корреляций. Показано отличие типа связи от ионной в рутил и анатаз фазах TiO_2 .

Проведен последовательный расчет кристаллической структуры и оптического спектра гексамерных и линейных нанокластеров Yb^{3+} в BaF_2 . При расчете кристаллической структуры были учтены искажения кристаллической решетки, вызванные образованием кластера. Показано, что неучет искажений приводит к существенным ошибкам в параметрах кристаллического поля, величины параметров, полученные без учета искажений, отличаются в 3-4 раза.

Показано, что имеющимся экспериментальным данным- результатам исследований $\text{BaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ методами электронного парамагнитного резонанса- соответствует линейный кластер Yb-F-Yb-F , ориентированный вдоль оси C_3 .

По результатам работ, выполненных на данном этапе, был сделан устный доклад «Hexamer clusters in $\text{MeF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)» на международной конференции «Resonances in Condensed Matter» Россия, Казань, 21-25 июня 2011. В журнал «Journal of Physics: Conference Series» направлена статья «Hexamer clusters in $\text{MeF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)».

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| 1. Обозначения и сокращения..... | 6 |
| 2. Введение | 7 |
| 3. Основная часть..... | 8 |
| 1. <i>Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на предыдущих этапах</i> | 8 |
| 2. <i>Аналитический отчет о проведении теоретических исследований</i> ... | 10 |
| 2.1. Методы расчета кристаллической структуры. Оболочечная модель..... | 11 |
| 2.2 Расчет оптического спектра. Модель обменных зарядов..... | 13 |
| 2.3 Кластеры Yb^{3+} в BaF_2 | 15 |
| 2.4 Eu^{3+} в эпитаксиальных гетероструктурах $\text{CdF}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{CaF}_2/\text{Si}$ | 17 |
| 2.5 Спектр Sm^{3+} в CaF_2 | 21 |
| 2.6 Ab initio расчеты структуры и динамики кристаллической решетки, зонной структуры MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и TiO_2 | 24 |
| 3. <i>Отчет по обобщению и оценке результатов исследований</i> | 38 |
| 4. <i>Публикации результатов НИР</i> | 39 |
| 4. Заключение..... | 51 |
| 5. Список используемых источников..... | 52 |

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяются следующие обозначения и сокращения:

РЗМ- редкоземельный ион;

ДЭЯР- двойной электронно-ядерный резонанс;

ЭПР- электронный парамагнитный резонанс

ХФ – метод Хартри-Фока

ПЦ- примесный центр

Введение

В последние несколько десятилетий интенсивно исследуются эпитаксиальные пленки фторидов MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$) на кремниевой подложке. Особенное внимание уделяется пленкам фторида кальция CaF_2/Si , который имеет минимальное рассогласование постоянной решетки с кремниевой подложкой (0.546 и 0.543 нм соответственно). CaF_2 используется как буферный слой между подложкой и эпитаксиальными слоями других материалов (Ge , Au , Cu , Co , CdF_2 , BaF_2 , MnF_2). Такие эпитаксиальные гетероструктуры исследуются как в российскими (ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН), так и зарубежными научными группами - Германии (Universität Hannover), США (University of California, University of Washington), Англии (University of Newcastle) и другими. На основе таких гетероструктур могут быть созданы RTD-диоды, сенсоры, устройства оптической памяти. В последние несколько лет появились работы, где кристаллическая структура пленки CaF_2/Si была исследована сканированием туннелирующей микроскопией (STM), атомно-силовой микроскопией (AFM), методами рентгеноструктурного анализа. Эти исследования позволили определить симметрию структуры пленки CaF_2/Si , типы собственных дефектов и учесть эту информацию при моделировании. Выращенный на подложке фторид кальция CaF_2/Si имеет не кубическую, а ромбоэдрическую симметрию. Координаты ионов в элементарной ячейке до сих пор экспериментально не определены и могут быть получены только путем моделирования. Поэтому расчет электронного спектра таких структур невозможен без предварительного моделирования кристаллической структуры.

Объемные кристаллы MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) допированные РЗМ ионами, также интенсивно исследуются в ряде ведущих научных центров Российской Федерации (Институт кристаллографии, г. Москва, ГОИ им. С.И. Вавилова, г. Санкт-Петербург, Казанский госуниверситет, г. Казань, и др.). В последнее время внимание исследователей привлекают наноразмерные кластеры редкоземельных ионов, образующиеся в этих матрицах. При образовании некоторых видов кластеров наблюдается КЭФ, что позволяет использовать эти материалы как энергосберегающие.

Электронные спектры $\text{MeF}_2: \text{R}^{3+}$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, R- редкоземельный ион) измерены при значительных концентрациях примеси (0.1-30%), однако, фактически не интерпретированы. Поскольку при значительных концентрациях примеси возможно одновременное образование одиночных примесных центров и кластеров разных типов, интерпретация спектра невозможна без предварительного моделирования кристаллической структуры и спектра кластеров каждого типа.

Оксид титана TiO_2 существует в различных модификациях – рутил и анатаз, и привлекает внимание исследователей благодаря разнообразному применению, обусловленному его оптическими и фотокаталитическими свойствами. В научной печати имеется большое количество работ, как экспериментальных, так и теоретических, посвященных исследованию оксида титана. Представляет интерес исследовать из первых

принципов структуру и динамику его кристаллической решетки, а также электронную структуру.

Целью исследований на данном этапе работ является определение механизмов зарядовой компенсации редкоземельных примесных центров Eu^{3+} в эпитаксиальных гетероструктурах $\text{CdF}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{CaF}_2/\text{Si}$, расчет оптического спектра примесных центров Sm^{3+} во флюорите, расчет кристаллической структуры и оптического спектра нанокластеров Yb^{3+} в BaF_2 и определение наиболее вероятных.

Также целью исследований на данном этапе являются *ab initio* расчеты структуры и динамики кристаллической решетки, зонной структуры кристаллов-матриц CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , TiO_2 методами Хартри-Фока и DFT, что позволит дополнительно обосновать надежность применения оболочечной модели, используемой для расчета кристаллической структуры допированных кристаллов.

Основная часть

1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на предыдущих этапах

В ходе первого этапа работы были определены параметры парных межионных взаимодействий между редкоземельными ионами R^{3+} из начала, середины и конца редкоземельного ряда и ионами кристаллов-матриц MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$), обеспечивающие воспроизведение устойчивой относительно флуктуаций кристаллической структуры, обеспечивающие воспроизведение имеющихся экспериментальных данных. Проведен расчет кристаллической структуры наноразмерных гексакластеров редкоземельных ионов R_6F_{36} и R_6F_{37} в MeF_2 .

Проведен расчет кристаллической структуры наноразмерных гетероструктур фторидов $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}$, активированных редкоземельными ионами R^{3+} .

Проведены исследования влияния радиуса суммирования на точность расчета параметров кристаллического поля в низкосимметричных фторидах. Показано, что суммирования параметров кристаллического поля гетероструктурах с ромбоэдрической симметрией должен быть не менее 70 ангстрем, для обеспечения точности порядка 1 см^{-1} . Проведен расчет фононного спектра кристаллов.

Основной задачей второго этапа работ являлся расчет оптического спектра нанокластеров РЗМ ионов в MeF_2 и эпитаксиальных структур MeF_2/Si , активированных редкоземельными ионами R^{3+} . Расчет был проведен с учетом всех имеющихся экспериментальных данных о кристаллической структуре, предварительно была смоделирована кристаллическая структура нанокластеров и примесных центров РЗМ ионов в

пленках MeF_2/Si , согласующаяся с имеющимися структурными данными и создающая кристаллическое поле, соответствующее измеренному оптическому спектру.

При расчете оптического спектра примесных центров в которых мало расстояние между штарковскими подуровнями - Eu^{3+} , Sm^{3+} , был проведен расчет параметров КП с точностью $\sim 1 \text{ см}^{-1}$, что требовало суммирования вкладов от ионов вплоть до расстояния 70 ангстрем в низкосимметричных (некубических) структурах, где параметр КП $B_{20} \neq 0$ в силу симметрии. Именно такую ситуацию мы имели в пленках $\text{MeF}_2:\text{R}^{3+}/\text{Si}$.

В ходе исследований, выполненных на втором этапе работы, были рассчитаны оптические спектры наноразмерных кластеров R^{3+} во фторидах MeF_2 , определены g-факторы гексамерных кластеров Yb^{3+} в CaF_2 , предсказан наиболее вероятный тип кластеров, образующийся в $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ при концентрациях примеси 1% и более.

Рассчитана кристаллическая структура и оптический спектр эпитаксиальных пленок MeF_2/Si и TiO_2/Si , активированных редкоземельными ионами R^{3+} (Eu^{3+} , Sm^{3+}).

На втором этапе работ были получены результаты:

1. Рассчитана кристаллическая структура и оптический спектр нанокластеров – димеров и гексамерных кластеров R^{3+} во фторидах MeF_2 . Показано, что наиболее вероятно образование гексамерных кластеров. Расчеты предсказывают образование гексамерных кластеров Yb^{3+} типа Yb_6F_{36} в CaF_2 при значительных концентрациях примеси (1% и более).
2. Рассчитана кристаллическая структура примесного центра Sm^{3+} в anatase-фазе TiO_2 , в которую кристаллизуется оксид титана в тонких плёнках на кремниевой подложке TiO_2/Si . Оценен радиус затухания искажений, создаваемых примесью, $\sim 7 \text{ \AA}$.
3. Рассчитана кристаллическая структура кубической фазы $\text{BaTiO}_3:\text{Sm}^{3+}$. Определен параметр модели обменных зарядов $G=6$ для Sm^{3+} в кислородном окружении путём подгонки рассчитанного спектра Sm в BaTiO_3 под измеренный.
4. В тонких плёнках TiO_2/Si рассчитаны штарковские уровни Sm^{3+} с полученным параметром модели обменных зарядов. Рассмотрены три варианта зарядовой компенсации. Показано, что измеренному оптическому спектру наиболее соответствует вариант с расположением вакансии кислорода по оси z. Этот вариант в то же время соответствует минимуму энергии кристаллической решетки. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом.
5. Исследованы изменения в оптическом спектре Sm^{3+} при переходе от объемного кристалла- матрицы CaF_2 к эпитаксиальной пленке CaF_2/Si . Показано, что инверсия уровней мультиплета $4\text{G}_{5/2}$, положения которых были определены на эксперименте, обусловлена понижением симметрии фторида кальция в пленке до ромбоэдрической.

6. Проведены расчеты электронного спектра CaF_2 в программе CRYSTAL, создан задел для исследований электронной структуры пленки CaF_2/Si .

2. Аналитический отчет о проведении теоретических исследований

При допировании фторидов MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) редкоземельными ионами R^{3+} в структуре флюорита образуются наноразмерные кластеры даже при небольших концентрациях примеси [1]. Недавно в Казанском федеральном университете методами ЭПР были исследованы наноразмерные кластеры Yb^{3+} во фториде бария BaF_2 . Экспериментально были определены g-факторы иттербия [2] а также штарковские подуровни [3]. Оптический спектр редкоземельного примесного иона определяется кристаллическим полем, т.е. кристаллической структурой. Сама эта структура искажена наличием примеси. Понимание связи спектра и структуры даёт возможность изменять спектр, как-то действуя на кристалл, а это открывает широкий горизонт практического применения таких систем. Фториды CaF_2 , CdF_2 а также TiO_2 — диэлектрики с широкой запрещённой зоной ($E_g = 12.1, 8.0$ и 3.18 eV соответственно [4,5]). Поэтому они прозрачны в видимой области спектра. Это позволяет наблюдать $4f$ и $4f \leftrightarrow 5d$ переходы примесных редкоземельных ионов. Что с одной стороны важно для практического применения, а с другой стороны позволяет измерить спектр. Структуру же не всегда возможно определить экспериментально. Дифракционные методы исследования не позволяют получить координаты ионов в непосредственном окружении примеси. Но именно положение соседей даёт основной вклад в кристаллическое поле и, следовательно, определяет спектр. Таким образом, зачастую необходим расчёт (компьютерное моделирование) микроскопической структуры примесного центра. Поскольку структура интересна в связке со спектром, то требуется рассчитывать также и спектр по заданной структуре. Но решение этой прямой задачи (структура→спектр) — ещё не конечная цель. На эксперименте измерен спектр, а необходимо найти структуру, которая бы обладала данным спектром, т.е. решить обратную задачу (спектр→структура). Возможности ab initio подхода для решения этой задачи ограничены: метод Хартри-Фока не учитывает, например, корреляции, что особенно важно для редкоземельных ионов. Поэтому используется эмпирические модели, которые хорошо себя зарекомендовали в целом ряде подобных структур [6].

Можно найти несколько наборов параметров эмпирических моделей, которые опишут эксперимент. Однако необходимо выделить только те, которые имеют физический смысл. Они должны лежать в диапазоне, характерном для ряда гомологичных структур, и кроме того, по возможности, их диапазон должен быть подтверждён ab initio расчётами. Искажения, вносимые примесью, должны иметь порядок, определённый экспериментально в подобных центрах (ДЭЯР, EXAFS), а также затухать по мере удаления от дефекта. Моделируемая структура должна быть устойчива — иметь положительные частоты фононов.

Выполнение таких проверок даёт основание говорить о достоверности полученных результатов.

2.1. Методы расчета кристаллической структуры. Оболочечная модель.

Равновесные положения ионов в кристалле могут быть найдены путем минимизации энергии кристаллической решетки. В оболочечной модели, в приближении парных взаимодействий выражение для энергии решетки имеет вид:

$$U_{lat} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{k(\neq i)} V_{ik} + \frac{1}{2} \sum_i k_i \bar{\delta}_i^2 \quad (1)$$

где $k_i \bar{\delta}_i^2$ – энергия взаимодействия остова-оболочка i -ого иона, $\bar{\delta}_i$ – смещение оболочки относительно его остова, V_{ik} – энергия взаимодействия между i -ым и k -ым ионами, которая может быть выражена следующим образом:

$$V_{ik} = \frac{X_i X_k}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} + \frac{Y_i X_k}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k + \vec{\delta}_i|} + \frac{X_i Y_k}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k - \vec{\delta}_k|} + \frac{Y_i Y_k}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k + \vec{\delta}_i - \vec{\delta}_k|} + f_{ik} \left[\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \right] + g_{ik} \left[\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k + \vec{\delta}_i - \vec{\delta}_k|} \right] \quad (2)$$

где функция

$$f_{ik} \left[\frac{1}{r} \right] = -A_{ik} \exp \left[-B_{ik} r \right] \quad (3)$$

описывает близкодействующую экранировку электростатического взаимодействия остовов ионов, а функция

$$g_{ik} \left[\frac{1}{r} \right] = C_{ik} \exp \left[-D_{ik} r \right] - \lambda_{ik} / r^6 \quad (4)$$

– близкодействующее отталкивание между оболочками ионов, записанное в форме потенциала Борна-Майера и взаимодействие Ван-дер-Ваальса; X_i , Y_i – заряды остова и оболочки i -го иона, \vec{r}_i – вектор, определяющий положение его остова. В данной работе использовались следующие значения для зарядов остовов: $X_F = +5$, $X_{Me} = +8$, $X_{Yb, Sm, Eu} = +11$. Заряды оболочек были определены из условия $Z_i = X_i + Y_i$, где Z_i – заряд иона в данном соединении. Параметры близкодействующего взаимодействия для MeF_2 определены в предыдущей работе [7]. Их значения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры парных взаимодействий ионов, at.un.

| Ионы | A_{ij} | B_{ij} | C_{ij} | D_{ij} | λ_{ij} |
|---|----------|----------|----------|----------|----------------|
| $F^- - F^-$ | 36.456 | 1.3778 | 157.083 | 1.8927 | 69.5469 |
| $Ca^{2+} - F^-$ | 31.720 | 1.5490 | 223.532 | 2.0865 | 0.0 |
| $Sr^{2+} - F^-$ | 75.042 | 1.5570 | 261.181 | 1.9683 | 0.0 |
| $Ba^{2+} - F^-$ | 164.932 | 1.5575 | 294.125 | 1.8414 | 0.0 |
| $Yb^{3+} - F^-$ | 0.0 | 0.0 | 262.594 | 2.0544 | 0.0 |
| $Sm^{3+} - F^-$ | 0.0 | 0.0 | 197.597 | 1.9198 | 0.0 |
| $Eu^{3+} - F^-$ | 0.0 | 0.0 | 196.857 | 1.9002 | 0.0 |
| $K_F=4.1797$, $K_{Ca}=22.9800$, $K_{Sr}=10.5741$, $K_{Ba}=4.8574$, $K_{Yb}=25.0200$, $K_{Sm}=24.9652$, $K_{Eu}=25.1710$ | | | | | |

Постоянные решетки MeF_2 , рассчитанные с этими параметрами, находятся в хорошем согласии с экспериментом [8] (таблица 2).

Таблица 2. Постоянные решетки кристаллов, рт.

| Кристалл | Эксперимент [8] | Расчет |
|----------------|-----------------|--------|
| CaF_2 | 544.3 | 544.7 |
| SrF_2 | 578.0 | 579.3 |
| BaF_2 | 617.8 | 623.2 |

При расчете близкодействующего взаимодействия Yb^{3+} - F электростатическое экранирование не учитывалось, параметры C и D и параметр k иона Yb^{3+} были получены из условия оптимального совпадения рассчитанных и экспериментально определенных из ДЭЯР радиальных и угловых смещений анионов в ПЦ $\text{MeF}_2:\text{Yb}^{3+}$ [9]. Параметры взаимодействия Sm-F и Eu-F были получены из условия наилучшего воспроизведения структуры кристаллов SmF_3 и EuF_3 , при этом при этом параметры F-F брались всегда одни и те же, как в MeF_2 . Результаты для SmF_3 приведены в табл. 3-4.

Таблица 3. Постоянные решетки SmF_3 , Å

| | Эксп. [10] | Расч ет |
|--|---------------|------------|
| | 6.669 | 6.84 2 |
| | 7.059 | 7.12 9 |
| | 4.405 | 4.66 3 |

Таблица 4. Координаты ионов в элементарной ячейке SmF_3

| Ион | X | | Y | | Z | |
|-----|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| | Эксп. [10] | Расчет | Эксп. [10] | Расчет | Эксп. [10] | Расчет |
| S | 0.367 | 0.3 | 0.250 | 0.2 | 0.059 | 0.0 |
| m | 3 | 856 | 0 | 500 | 1 | 001 |
| F | 0.522 | 0.5 | 0.250 | 0.2 | 0.591 | 0.5 |

| | | | | | | |
|---|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
| | 7 | 307 | 0 | 500 | 0 | 000 |
| F | 0.165 | 0.1 | 0.064 | 0.0 | 0.375 | 0.5 |
| | 2 | 915 | 3 | 744 | 5 | 000 |

Расчет кристаллической структуры проводился с помощью программы GULP (автор J.D. Gale). Структура кристаллической решетки примесного кристалла в этой программе рассчитывается методом Мотта-Литтлтона, в рамках которого в кристалле выделяется сферическая область, содержащая дефект и примыкающий к ней сферический слой. Ионам в области, содержащей дефект, позволены смещения в рамках его симметрии, ионам в примыкающем слое позволена поляризация. Размеры области и слоя выбирались так, чтобы адекватно описать искажение решетки, т.е. увеличивались до тех пор, пока координаты ионов вблизи дефекта, определяемые из минимума энергии, не переставали меняться. Для контроля рассчитывались параметры кристаллического поля. В некубических ПЦ и кластерах для этих целей удобно использовать параметр B_{20} , вклад в который дает только искаженная область решетки вблизи дефекта. Например, в одиночных ПЦ достаточно учесть релаксацию решетки (включая слой поляризации) в радиусе 15-17Å, что во флюоритах составляет примерно 1500 ионов. При расчете структуры сложных кластеров дефектные области должны содержать несколько десятков тысяч ионов.

2.2 Расчет оптического спектра. Модель обменных зарядов

Параметры кристаллического поля (КП) в модели обменных зарядов [11,12] записываются в виде суммы электростатического и обменного вкладов:

$$B_p^q = B_p^q + B_{pS}^q \quad (5)$$

Электростатический вклад:

$$B_p^q = K_p^q \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot e^2 \cdot \langle r^p \rangle \cdot \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{r_i^p} P_p^q(x_i, y_i, z_i, r_i) \cdot r_i^{-2p+1}, \quad (6) \quad \text{где}$$

$P_p^q(x_i, y_i, z_i, r_i)$ - полиномы [13], K_p^q - численные множители [14], $\langle r^p \rangle$ - среднее значение r^p 4f-электрона [15], σ_p - параметр экранирования 4f-оболочки внешними 5-s и 5-p оболочками [16], x_i, y_i, z_i - координаты ионов, r_i - расстояние от начала координат до иона. Выражение записано в системе единиц Хартри. При суммировании i пробегает по всем ионам решетки, а поскольку в оболочечной модели ион представлен в виде суммы двух точечных зарядов - «остова» и «оболочки», суммирование проводится и по остовам, и по

оболочкам, таким образом, учитывается вклад от поляризации решетки. Обменный вклад имеет вид:

$$B_{pS}^q = K_p^q \cdot \frac{2 \cdot (2p+1)}{(2l+1)} \cdot e^2 \cdot \sum_{i=1}^M S_p \cdot r_i^{-(p+1)} P_p^q(r_i, y_i, z_i, r_i). \quad (7)$$

Здесь при суммировании i пробегает только по остовам лигандов, l – орбитальный момент, S_p – комбинация квадратов интегралов перекрытия $4f$ функций редкоземельного иона с $2s$ и $2p$ функциями фтора (ионы фтора во фторидах являются лигандами):

$$S_p = G_s \cdot S_s^2 + G_\sigma \cdot S_\sigma^2 + G_\pi \cdot k_p \cdot S_\pi^2. \quad (8)$$

Где

$$k_2 = -k_6 = \frac{3}{2}; \quad k_4 = \frac{1}{3}.$$

Интегралы перекрытия S_s , S_σ и S_π рассчитаны по формулам, приведенным в работе М.В. Еремина [17]. Зависимость интегралов перекрытия от расстояния «РЗМ ион – лиганд» была аппроксимирована экспоненциальной функцией. Результаты для примесного иона иттербия :

$$\begin{aligned} S_s &= 0.2373 \cdot \exp(-0.9286 \cdot r^{1.6183}) \\ S_\sigma &= 0.1317 \cdot \exp(-0.6699 \cdot r^{1.593}) \\ S_\pi &= 2.0152 \cdot \exp(-2.7567 \cdot r^{0.8927}) \end{aligned}$$

Здесь r выражено в ангстремах.

Подобные зависимости для европия:

$$\begin{aligned} S_s &= 0.299 \cdot \exp(-0.805 \cdot r^{1.607}) \\ S_\sigma &= 0.120 \cdot \exp(-0.431 \cdot r^{1.776}) \\ S_\pi &= 1.534 \cdot \exp(-2.167 \cdot r^{0.965}) \end{aligned}$$

Для самария:

$$\begin{aligned} S_s &= 0.3036 \cdot \exp(-0.8002 \cdot r^{1.645}) \\ S_\sigma &= 1.1417 \cdot \exp(-0.5007 \cdot r^{1.698}) \\ S_\pi &= 1.383 \cdot \exp(-2.0720 \cdot r^{1.005}) \end{aligned}$$

В выражении (8) G_s, G_σ, G_π - безразмерные параметры модели -«обменные заряды». В данном случае они определяются из условия наилучшего воспроизведения надежно измеренного спектра одиночных центров. Их величины для Yb и Eu были получены нами ранее [18, 19]. Для Sm параметры G_s, G_σ, G_π брались такие же, как у соседнего с ним в редкоземельном ряду европия: $G_s = G_\sigma = G_\pi = 9.6$

Электронная структура редкоземельного R^{3+} иона при известных параметрах КП была рассчитана с помощью программы доктора Майкла Рида (Dr Michael F. Reid, University of Canterbury), полученной В.А. Чернышевым от автора. В данной программе учитывается J-J смешивание, используется эффективный гамильтониан для 4f электронов редких земель [20]. Параметры гамильтониана были взяты из работы [21].

2.3 Кластеры Yb^{3+} в BaF_2

При концентрациях ~ 0.01 at.% примесные редкоземельные ионы в MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Ba, Cd$) образуют одиночные центры. При больших концентрациях возможно образование кластеров различной конфигурации. Например, в CaF_2 иттербий образует гексакластеры Yb_6F_{36} (рис. 1) [18], ион Gd^{3+} в CdF_2 — тетракластеры [22]. В работе [23] были проведены ЭПР исследования $BaF_2 : Yb^{3+}$ при концентрациях примеси более 0.01 at.% и определены g-факторы примесных ионов. При этом было сделано предположение о образовании линейного кластера (димера) $Yb-F-Yb-F$, ориентированного вдоль оси C_3 (рис. 2).

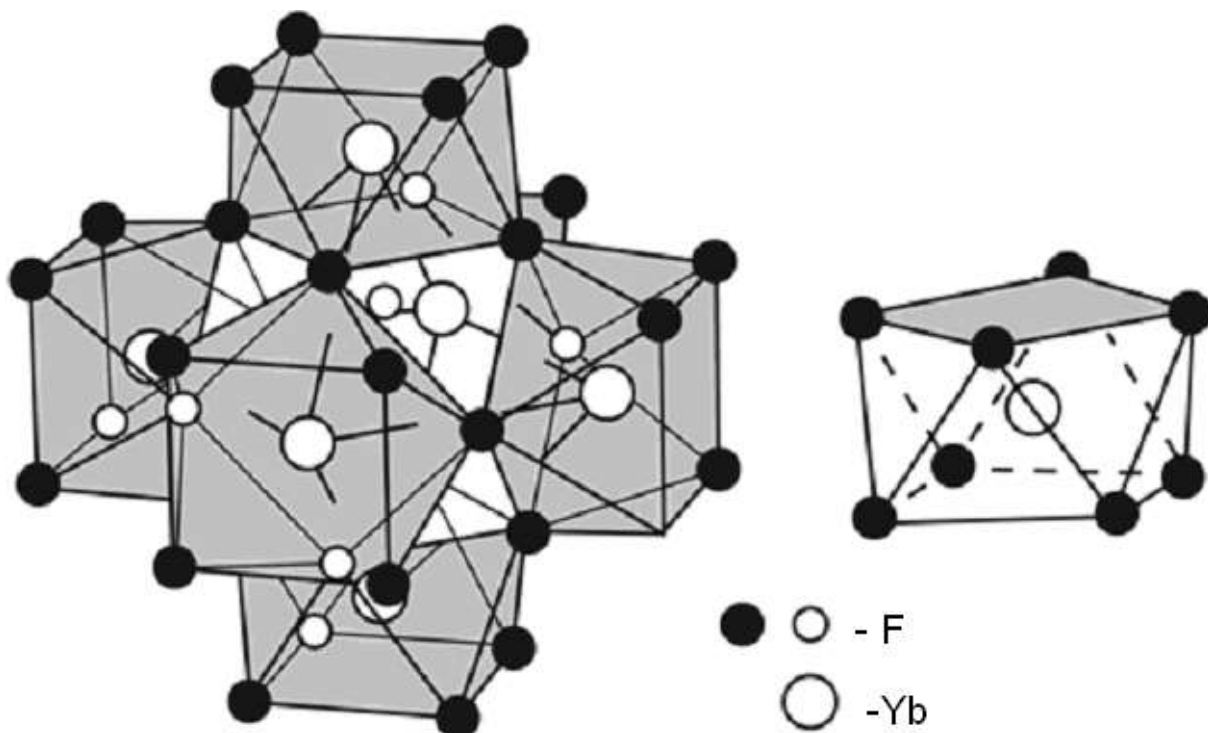


Рис. 1. Гексакластер Yb_6F_{36}

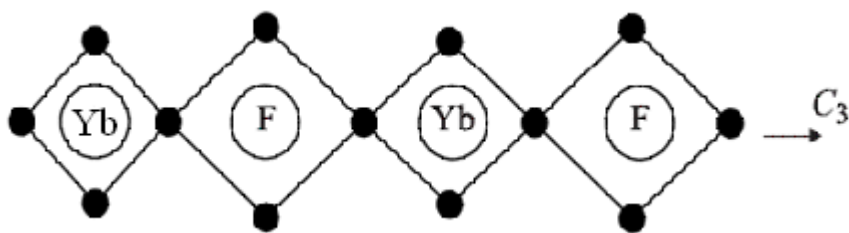


Рис. 2. Линейный кластер Yb-F-Yb-F

Ионы Yb^{3+} замещают ионы Ba^{2+} в решетке BaF_2 . Темными кружками отмечены матричные ионы F^- в решетке BaF_2 , квадраты из таких ионов на схеме являются символическим изображением кубов F8. Отмеченные светлыми кружками ионы-компенсаторы F^- на оси C_3 занимают пустые центры кубов F8 в этой решетке. Смоделировав кластеры различных типов и рассчитав их штарковскую структуру и g-факторы, можно выделить наиболее вероятный тип кластера.

В данной работе была рассчитана кристаллическая структура линейных кластеров, предложенных в работе [23], а также различных модификаций гексамерных кластеров, тригонального и тетрагонального одиночных центров. В частности, были рассмотрены гексакластеры Yb_6F_{36} , Yb_6F_{37} (с дополнительным ионом F в центре кластера), Yb_5F_{36} (один катион из 6-ти не заменяется на Yb), и структура, состоящая из двух кластеров Yb_5F_{36} , расположенных один над другим по оси C_4 .

Отметим, что параметры Yb-F были предварительно определены из условий одновременного воспроизведения искажений решётки, полученных из ДЭЯР экспериментов в кубических, тетрагональном и тригональном центрах Yb^{3+} в CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 [9]. Таким образом, три параметра взаимодействия Yb-F были подогнаны более чем по двадцати экспериментальным данным- радиальным и угловым координатам ионов фтора во 2-4 координационных сферах, полученным из ДЭЯР. Затем был рассчитан оптический спектр и g-факторы Yb^{3+} во всех этих структурах. Параметры модели обменных зарядов, необходимые для расчета КП были взяты из нашей предыдущей работы [18].

Для дополнительной проверки адекватности используемых моделей были рассчитаны g-факторы тригонального центра (таблица 5). Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом.

Таблица 5. g-факторы тригонального центра Yb^{3+} в BaF_2

| | g_{\parallel} | g_{\perp} |
|------------------|-----------------|-------------|
| Расчёт | 2.63 | 3.46 |
| Эксперимент [24] | 2.76 | 3.77 |

Результаты расчёта g-факторов ионов Yb в описанных выше структурах в сравнении с экспериментом представлены в табл. 6. Наилучшее согласие с экспериментом обеспечивает

линейный кластер Yb–F–Yb–F, ориентированный вдоль оси C_3 . Таким образом, проведённый расчёт подтверждает предположение, сделанное в при ЭПР-исследованиях [23,25].

Расчёт структуры кластера Yb–F–Yb–F показывает, что фторовые кубы вокруг Yb^{3+} сжаты на 1-2% относительно своих размеров в чистом BaF_2 , а вокруг межузельных фторов растянуты на 1-2%.

Таблица 6. g-факторы Yb^{3+} в различных кластерах в $BaF_2:Yb^{3+}$

| | $g_{ }$ | g_{\perp} | Невязка |
|----------------------------|----------|-------------|---------|
| Линейный кластер (C_3) | 2,12 | 3,87 | 0,20 |
| Тетрагональный центр | 2,60 | 3,72 | 0,46 |
| Тригональный центр | 2,63 | 3,46 | 0,68 |
| Двойной Yb_5F_{36} | 3,10 | 1,44 | 2,72 |
| Гексакластер Yb_6F_{36} | 5,60 | 3,96 | 3,35 |
| Гексакластер Yb_5F_{36} | 5,60 | 3,96 | 3,35 |
| Гексакластер Yb_6F_{37} | 4,59 | 0,71 | 4,06 |
| Эксперимент [23,25] | 2,25 | 4,02 | |

2.4 Eu^{3+} в эпитаксиальных гетероструктурах $CdF_2:Eu^{3+}/CaF_2/Si$

Различие в положении зон проводимости CaF_2 , CdF_2 и Si делает гетероструктуры $CdF_2/CaF_2/Si$ удобными для производства туннельных диодов и полевых транзисторов, а также лазеров [26, 27, 28]. В ФТИ им. А.Ф. Иоффе [29] такие гетероструктуры, активированные Eu^{3+} (Sm^{3+}), выращиваются методом молекулярно-лучевой эпитаксии и исследуется оптический спектр примеси. Чувствительность спектра к локальному окружению примеси даёт возможность использовать такие структуры как элементы оптической памяти. В работе [6] был исследован примесный центр Eu^{3+} , расположенный в слоях CaF_2 . В последнее время появились новые экспериментальные данные о спектрах Eu^{3+} , когда он находится в слоях CaF_2 . Это делает необходимым теоретический расчёт структуры и спектра этого примесного центра.

Трёхвалентный примесный ион, например Eu^{3+} , замещает двухвалентный катион Ca^{2+} или Cd^{2+} , при этом в решётке появляется избыточный заряд. При этом возможны различные варианты зарядокомпенсации. Примесь может находиться как вблизи интерфейса CdF_2/CaF_2 , так и в глубине слоёв. Наблюдалось три различных оптических спектра [29]. Было предположено, что они обусловлены тремя примесными центрами:

1. Remote-центром: примесный ион расположен на удалении от интерфейса $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2$, при этом возможно наличие зарядокомпенсирующего электрона или его отсутствие.
2. Interface-центром: примесный ион расположен вблизи границы $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2$ и имеет зарядокомпенсирующий электрон, локализованный на ближайших ионах Cd .
3. Interface-центром, имеющим более одного зарядокомпенсирующего электрона, поскольку в слоях CaF_2 возможен близлежащий центр Eu^{2+} , переходящий в Eu^{3+} .

Необходимо проверить эти предположения. Для этого требуется последовательно смоделировать структуру этих центров, учесть релаксацию решётки, затем рассчитать оптический спектр.

CaF_2 и CdF_2 - кристаллы с ГЦК решёткой. Постоянная решётки Si (5.43\AA) находится между CdF_2 (5.35\AA) и CaF_2 (5.46\AA). Различие коэффициентов теплового расширения не позволяет выращивать устойчивые слои CdF_2 непосредственно на Si . Однако экспериментально было показано, что структура получается

устойчивой, если непосредственно на Si вырастить слой CaF_2 , а на нём - слой CdF_2 [26]. Удаётся выращивать регулярные структуры, содержащие до 100 чередующихся слоёв по направлению (111). Толщина слоя кратна минимальному расстоянию между катионами по этому направлению - монослою (во флюорите $\sim 3\text{\AA}$). Слой может содержать 2, 3, 5 и более таких монослоёв. При выращивании кубическая симметрия флюоритов понижается до тригональной — в плоскости, перпендикулярной (111), происходит сжатие элементарной ячейки CaF_2 и расширение CdF_2 таким образом, чтобы соответствовать структуре кремния. Рентгеноструктурный анализ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) показал, что все выращенные слои когерентны, т.е. межионные расстояния в сечении, перпендикулярном (111), одинаковы в слоях CaF_2 и CdF_2 . Поскольку слои выращиваются по направлению (111), структуру флюорита удобно описывать в Н-системе [30]: ось oz направлена по оси C_3 , оси ox и oy лежат в плоскости, перпендикулярной ей, под углом 120° друг к другу. Постоянные решётки в плоскости xy задаются равными $A_{\text{Si}}/\sqrt{2}$ (деление на $\sqrt{2}$ обусловлено переходом в Н-систему, $A_{\text{Si}} = 5.42$), тем самым учитывается влияние подложки.

В Remote-центре Eu^{3+} удалён от границы $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2$ настолько, что её вклад в КП незначителен, соответственно слои CaF_2 не учитываются. При моделировании Interface-центра необходимо воспроизвести чередование слоёв CaF_2 и CdF_2 . Постоянная решётки по оси oz равна сумме диагоналей двух кубических ячеек CaF_2 и CdF_2 ($\sim 18\text{\AA}$). Такая ячейка содержит 3 катионных слоя Ca и 3 — Cd . Были проведены расчёты Remote (R)- и Interface(I)-центров с локальной и нелокальной компенсацией заряда. При локальной компенсации электрон локализован на ближайших ионах кадмия. Примесный центр имеет 12 ближайших катионов, в I- центре 3 из них — Ca . Оболочкам Cd приписывался дополнительный отрицательный заряд соответственно $-1/12$ (в Remote-центре) или $-1/9$ (в Interface-центре). И

при наличии зарядокompенсирующего электрона на катионах, и без него в R- и I- центрах расчёты дали результат противоречащий эксперименту: в мультиплетах 7F_1 и 5D_1 дублеты находятся ниже синглетов (рис. 3).

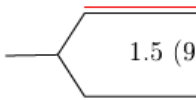
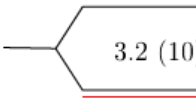
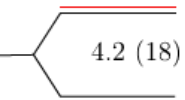
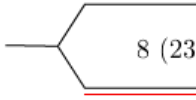
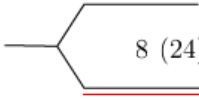
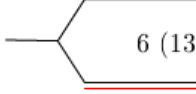
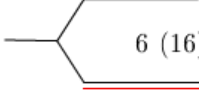
| Расщепления 5D_1 (7F_1) мультиплетов, см $^{-1}$ | | | |
|--|---|---|--|
| | Remote | Interface | |
| Эксперимент |  1.5 (9) |  3.2 (10) |  4.2 (18) |
| Нелокальная компенсация |  8 (23) |  8 (24) | |
| Компенсация e^- |  6 (13) |  6 (16) | |

Рис. 3. Расщепления 7F_1 и 5D_1 мультиплетов Eu^{3+} в гетроструктурах $\text{CdF}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{CaF}_2/\text{Si}$

Заметим, что компенсация электроном оказывает незначительный по величине эффект. Было исследовано влияние сжатия решётки в плоскости xy на положения уровней. По сути, это отражало влияние искажений, налагаемых подложкой. Как показали расчёты (рис. 4), для воспроизведения измеренного спектра в R-центре необходимо наложить сжатие. При этом ребро треугольника в сечении кубической ячейки, перпендикулярном оси C_3 , должно уменьшиться с 7.66 \AA до 7.54 \AA .

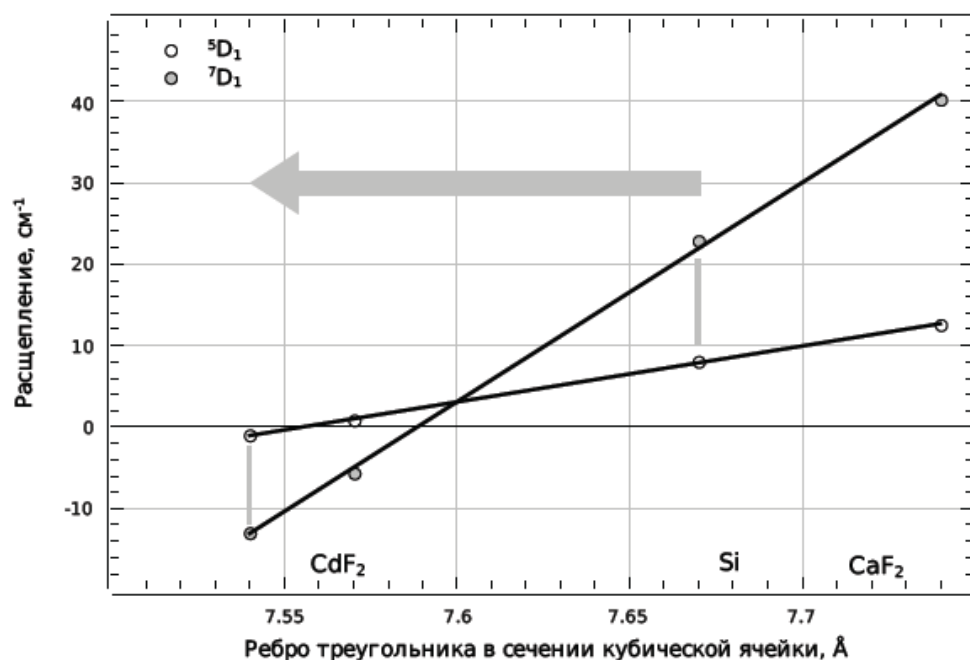


Рис. 4. Расщепления 5D_1 (7F_1) мультиплетов в зависимости от растяжения в плоскости xy

Но согласно экспериментальным данным подобного сжатия не наблюдается, сечение треугольника соответствует Si . Поэтому, на примере R-центра, было рассмотрено сжатие и растяжение структуры по толщине, т.е. вдоль оси oz в Н-системе (вдоль пространственной диагонали куба искаженной кубической ячейки), рис. 5.

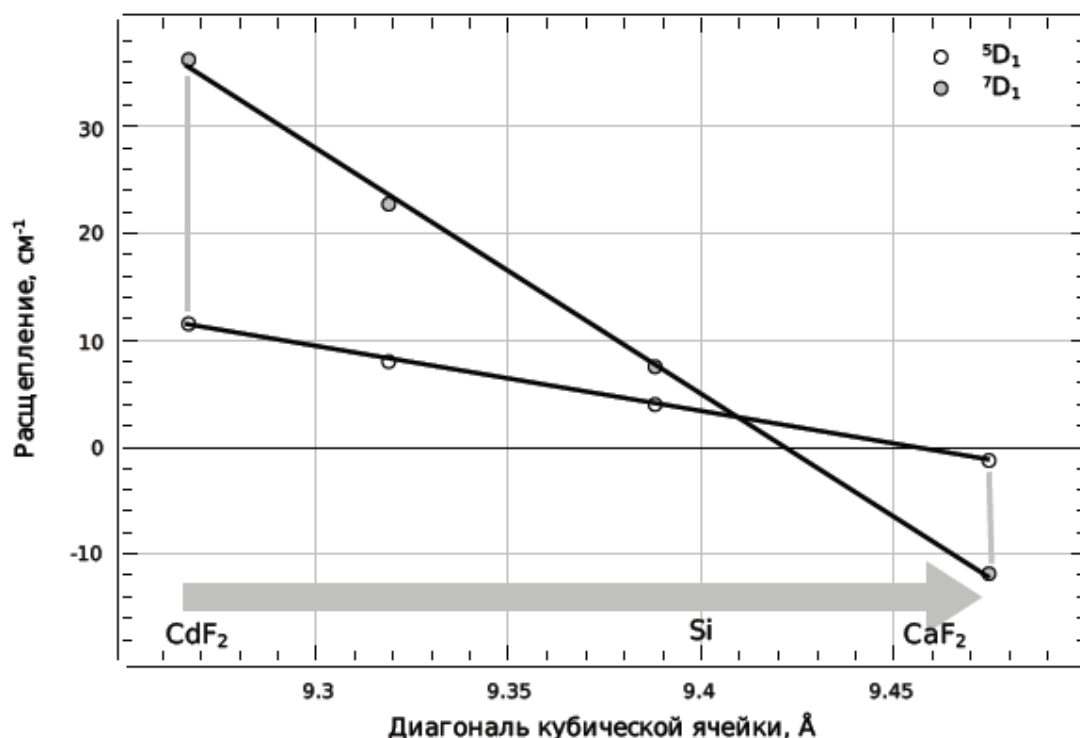


Рис. 5. Расщепления $5D_1$ ($7F_1$) мультиплетов в зависимости от растяжения по оси oz

Расчёты показали, что измеренный спектр воспроизводится при растяжении слоя CdF_2 вплоть до величины, соответствующей диагонали кубической ячейки чистого флюорита CaF_2 ($A = 5,462 \text{ Å}$). При таком растяжении был также рассчитан спектр I-центра. Локальная зарядовая компенсация осуществлялась как одним, так и двумя электронами (рис. 6). Результаты расчёта воспроизводят, соответственно, два измеренных спектра. Таким образом, действительно, все измеренные спектры могут быть обусловлены Remote-центром и Interface-центрами с одним и двумя зарядокомпенсирующими электронами, но во всех случаях необходимо растяжение структуры по толщине. Компенсация заряда в Remote-центре не оказывает влияния на структуру спектра. Заметим, что возможность двухэлектронной компенсации в I-центре позволяет предположить наличие заряда на границе CaF_2/CdF_2 .

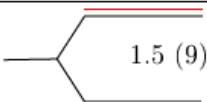
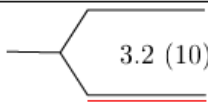
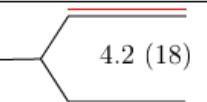
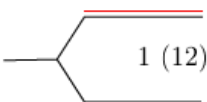
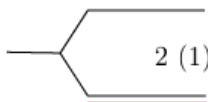
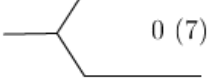
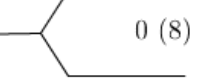
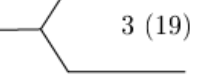
| Расщепления 5D_1 (7F_1) мультиплетов при растяжении по оси oz , см^{-1} | | | |
|--|---|--|---|
| | Remote | Interface | |
| Эксперимент |  |  |  |
| Нелокальная компенсация |  |  | |
| Компенсация e^- |  | |  |
| Компенсация 2-мя e^- | | |  |

Рис. 6. Расщепления 5D_1 (7F_1) мультиплетов при растяжения по оси oz

Таким образом,

- Предсказано растяжение слоёв сверхрешётки $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$ по толщине.
- Показано присутствие зарядокompенсирующего электрона в интерфейсных центрах.
- Предполагается наличие избыточного заряда на границе $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$

2.5 Спектр Sm^{3+} в CaF_2

В данной работе был проведён расчёт оптического спектра Sm^{3+} в объёмном кристалле. Был рассчитан спектр кубического и тетрагонального примесных центров Sm^{3+} во флюорите. Согласие с экспериментальными данными [31] как в кубическом, так и в тетрагональном центре хорошее (табл. 7,8).

Таблица 7. Оптический спектр кубического центра Sm^{3+} в CaF_2 , см^{-1}

| Терм | Представление | Эксп. | Расчёт |
|--|---------------|-------|--------|
| ${}^6H_{5/2}$ | Γ_8 | 0 | 0 |
| | Γ_7 | 96 | 130 |
| ${}^6H_{7/2}$ | Γ_6 | 930 | 958 |
| | Γ_7 | 1130 | 1168 |
| | Γ_8 | 1314 | 1285 |
| ${}^6H_{9/2}$ | Γ_6 | 2163 | 2194 |
| | Γ_8 | 2331 | 2360 |
| | Γ_8 | 2523 | 2489 |
| ${}^6H_{11/2}$ | Γ_8 | 3512 | 3536 |
| | Γ_8 | 3731 | 3753 |
| | Γ_6 | - | 3780 |
| | Γ_7 | - | 3842 |
| ${}^6H_{13/2}$ | Γ_8 | 4849 | 4853 |
| | Γ_7 | 4967 | 4976 |
| | - | 5213 | 5224 |
| | - | 5237 | 5239 |
| | Γ_6 | - | 5294 |
| ${}^6H_{15/2},$ ${}^6F_{1/2},$ ${}^6F_{3/2}$ | Γ_8 | 6154 | 6143 |
| | Γ_6 | 6258 | 6230 |
| | Γ_6 | - | 6573 |
| | Γ_8 | 6714 | 6758 |
| | Γ_8 | 6736 | 6790 |
| | Γ_7 | 6894 | 6862 |
| | Γ_8 | 6914 | 6924 |
| ${}^6F_{5/2}$ | Γ_7 | 7260 | 7251 |
| | Γ_8 | 7362 | 7394 |
| ${}^6F_{7/2}$ | Γ_7 | 8117 | 8120 |
| | Γ_8 | 8144 | 8163 |
| | Γ_6 | - | 8303 |
| ${}^4G_{5/2}$ | Γ_7 | 17653 | 17691 |
| | Γ_8 | 18053 | 18105 |
| ${}^4F_{3/2}$ | Γ_8 | 18842 | 18926 |

Таблица 8. Оптический спектр тетрагонального центра Sm^{3+} в CaF_2 , см^{-1}

| Терм | Представление | Эксп. | Расчёт |
|--------------------|---------------|-------|--------|
| ${}^6H_{5/2}$ | Γ_6 | 0 | 0 |
| | Γ_7 | 34 | 47 |
| | Γ_7 | 310 | - |
| ${}^6H_{7/2}$ | Γ_6 | 991 | 985 |
| | Γ_7 | 1149 | 1160 |
| | Γ_7 | 1298 | 1323 |
| | Γ_6 | 1355 | 1418 |
| ${}^6H_{9/2}$ | Γ_6 | 2217 | 2215 |
| | Γ_6 | 2362 | 2376 |
| | Γ_7 | 2367 | 2403 |
| | Γ_7 | 2501 | 2537 |
| | Γ_6 | 2578 | - |
| ${}^6H_{11/2}$ | Γ_6 | 3512 | 3504 |
| | Γ_7 | 3640 | 3648 |
| | Γ_6 | 3734 | - |
| | Γ_6 | 3776 | 3795 |
| | Γ_7 | 3782 | 3814 |
| | Γ_7 | 3919 | - |
| ${}^6F_{5/2}$ | Γ_7 | 7256 | 7293 |
| | Γ_6 | 7322 | 7345 |
| | Γ_7 | 7357 | 7375 |
| ${}^6F_{7/2}$ | Γ_7 | 8124 | 8126 |
| | Γ_6 | 8135 | 8156 |
| | Γ_7 | 8140 | 8178 |
| | Γ_6 | 8238 | 8246 |
| ${}^4\Gamma_{5/2}$ | Γ_7 | 17855 | 17837 |
| | Γ_6 | 17992 | 17908 |
| | Γ_7 | 18240 | 18240 |
| ${}^4F_{3/2}$ | Γ_6 | 18981 | 18950 |
| | Γ_7 | 19012 | 18976 |

2.6 *Ab initio* расчеты структуры и динамики кристаллической решетки, зонной структуры MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и TiO_2

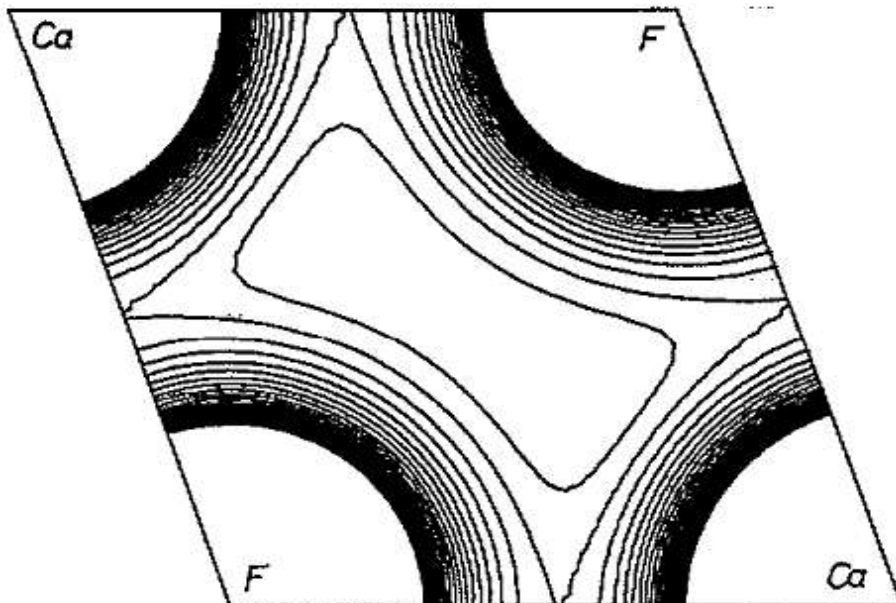
Ab initio расчеты производятся из первых основополагающих принципов, без привлечения каких-либо эмпирических предположений. В частности, в квантовой химии и физике твердого тела под *ab initio* может подразумеваться, к примеру, решение уравнений Хартри-Фока.

Преимуществом первопринципных методов расчета является то, что в них отсутствуют подгоночные эмпирические параметры, и все свойства системы зависят только от конфигурации электронных оболочек атомов. Однако эти расчеты не могут быть реализованы без приближений, например самосогласованного поля, МО ЛКАО, что приводит к погрешностям – в ширине запрещенной зоны, энергии связи. Кроме того, приходится искать компромисс между длиной базиса и временем расчета, что тоже является своеобразной систематической ошибкой.

Полуэмпирическая оболочечная модель, описанная ранее, широко применяемая для моделирования ионных кристаллов, предполагает межйонные взаимодействия изотропными, не учитывает направленность химической связи, присутствующую в реальных кристаллах, поэтому не может быть использована без наложения симметрии. Поэтому она наиболее адекватна в высокосимметричных кристаллах с изотропным распределением электронной плотности.

Чтобы обосновать возможность использования этой модели в том или ином кристалле, необходимо вначале провести первопринципные расчеты и построить карту зарядовой плотности вблизи ионов, например как в кристалле флюорита CaF_2 (рис. 7) [32]. Для расчетов примесной структуры в кристалла, первопринципные расчеты, в частности методом Хартри-Фока и методом функционала плотности, подходят плохо, так как воспроизведение дефекта в соответствующих программных пакетах, моделирующих периодическую кристаллическую структуру, производится методом суперячейки. В рамках этого метода ячейка кристалла размножается вдоль трансляционных векторов, в результате чего получается суперячейка, состоящая из нескольких ячеек исходного кристалла. После этого в одну из ячеек помещается примесь или иной дефект.

Рис. 7. Распределение зарядовой плотности в кристалле флюорита CaF_2 [32].



Полученная суперячейка с дефектом считается теперь минимальной единицей, трансляцией которой вдоль трансляционных векторов можно воспроизвести весь кристалл. Таким образом, в этой модели фактически отсутствуют одиночные дефекты, так как кристалл получается трансляцией суперячейки с примесью, т.е. мы получаем периодический дефект. Размеры суперячейки выбираются таким образом, чтобы влияние соседних дефектов друг на друга было достаточно маленьким, и для получения дефекта, эквивалентного одиночному, нужно взять суперячейку большого размера, что потребует большого времени расчета.

Метод Хартри-Фока

Метод Хартри-Фока – это метод приближенного решения уравнения Шредингера, в котором многочастичная задача сводится к одночастичной в предположении, что каждая частица движется в некотором усредненном самосогласованном поле, создаваемом всеми остальными частицами системы.

Волновая функция многоэлектронной системы выбирается в виде детерминанта Слэтера. Уравнение Хартри-Фока это одноэлектронное уравнение, которому соответствуют орбитали, отвечающие минимальным значениям энергии молекулярной системы. Уравнения Хартри - Фока имеют вид:

$$\hat{F}[\{\varphi_j\}](1) = \hat{H}^{core}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)] \quad (9)$$

где $\hat{F}[\{\varphi_j\}](1)$ – оператор Гамильтона для одного электрона, находящегося в самосогласованном поле. Он содержит одноэлектронный оператор $\hat{H}^{core}(1)$, описывающий кинетическую и потенциальную энергию электрона. Потенциальная энергия электрона

определяется взаимодействием с ядрами, которые считаются неподвижными (приближение Борна-Оппенгеймера).

$$\hat{H}^{core}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (10)$$

Операторы $[2\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)]$ определяют взаимодействие данного электрона с усреднённым полем остальных электронов. Здесь:

$$\hat{J}_i(1)\varphi_j(1) = \varphi_j(1) \int \frac{|\varphi_i(2)|^2}{r_{12}} dv_2 \quad \text{— оператор Кулона, учитывающий}$$

взаимодействие с орбиталью j-го электрона,

$$\hat{K}_i(1)\varphi_j(1) = \varphi_i(1) \int \frac{\varphi_i^*(2)\varphi_j(2)}{r_{12}} dv_2 \quad \text{— обменный оператор.}$$

Волновые функции, входящие в уравнение Хартри-Фока, в случае систем из нескольких атомов представляют собой линейную комбинацию функций, являющихся атомными орбиталями. Амплитуда этих функций имеет период, равный периоду кристаллической решетки. Таким образом, реализуется метод ЛКАО. Коэффициенты в ЛКАО определяются из самосогласованного решения уравнения Хартри – Фока (ХФ).

Метод Хартри-Фока и ЛКАО для периодических систем реализован в программе CRYSTAL. Методом ХФ можно определить зонную структуру периодического твердого тела, параметры его элементарной ячейки, положения ионов в ней и другие свойства кристалла.

«Параметрами» метода являются базисы, их форма и размер, т.е. количество электронных состояний, которые мы учитываем в волновой функции (ВФ). Существуют различные формы записи волновых функций. Слагаемые в ВФ могут иметь различный вид (11) или (12):

$$R_n = r^{k_n} e^{-\zeta_n r} \quad (11)$$

$$R_n = r^{k_n} e^{-\zeta_n r^2} \quad (12)$$

В случае (12) ВФ называется гауссовой, поскольку радиальная часть аналогична Гауссовому распределению. Такой вид удобен для расчета интегралов, он используется наиболее часто.

Теорема Хоэнберга и Кона

В методах функционала плотности ключевой величиной является электронная плотность ρ , являющаяся функцией всех электронов, составляющих систему. Электронная плотность, в отличие от волновой функции, физически определена. Кроме того, она зависит от трех координат, вне зависимости от количества электронов в системе, тогда как волновая функция зависит от $3N$ координат в случае N -электронной системы. Благодаря этим особенностям электронная плотность является привлекательной для описания квантовой системы. Согласно теореме Хоэнберга и Кона, энергия основного состояния молекулы является функционалом электронной плотности $E_{total}[\rho]$, и энергия минимальна, если ρ является точной электронной плотностью основного состояния. Однако теорема Хоэнберга-Кона не дает правила построения зависимости $E_{total}[\rho]$. Полная энергия квантовой системы равна

$$E_{total} = T + E_{ne} + J + K + E_{nn} \quad (13)$$

Здесь E_{ne} - кулоновская энергия притяжения электронов к ядрам, J - кулоновская энергия отталкивания электронов, E_{nn} - энергия межъядерного отталкивания, T - кинетическая энергия, K - обменная энергия. Энергии притяжения электронов к ядрам и энергия межэлектронного отталкивания могут быть выражены через электронную плотность следующим образом:

$$E_{ne}[\rho(\mathbf{r})] = - \sum_{\alpha}^N \sum_i^M \int \varphi_i(\mathbf{r}) \frac{Z_{\alpha}}{r} \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = - \sum_{\alpha}^N \int \frac{Z_{\alpha}}{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} J_{ij}[\rho(\mathbf{r})] &= \frac{1}{2} \iint |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\varphi_i(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (15)$$

Теория Кона-Шама

Основная идея теории Кона-Шама состоит в разделении функционала кинетической энергии на две части:

$$T[\rho] = T_S[\rho] + T_C[\rho] \quad (16)$$

причем $T_S[\rho]$ вычисляется точно с использованием орбиталей, отвечающих системе невзаимодействующих электронов, а $T_C[\rho]$ - поправочный член.

$$T_S[\rho] = \sum_i^M \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (17)$$

Благодаря такому подходу описание молекулярной системы будет аналогично описанию в методе Хартри-Фока, а именно:

- 1) для построения молекулярных орбиталей используется метод МО ЛКАО
- 2) описание атомных орбиталей осуществляется с помощью тех же базисных наборов
- 3) орбитали и их энергии находятся итерационным путем с помощью процедуры самосогласования

Полная электронная энергия в теории функционала плотности вычисляется в виде:

$$E_{dft}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (18)$$

Здесь $T_S[\rho]$ – кинетическая энергия, рассчитанная с помощью детерминанта Слетэра, составленного из орбиталей Кона-Шама, $E_{xc}[\rho]$ – обменно-корреляционный функционал.

Таким образом, для точного решения многоэлектронной задачи нужно найти обменно-корреляционную энергию.

Обменно-корреляционный функционал

Различные методы DFT отличаются друг от друга только выбором формы обменно-корреляционного функционала и наличием различных наборов подгоночных параметров.

Обычным подходом является разделение E_{xc} на обменный E_x и корреляционный E_c функционалы:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (19)$$

В настоящее время получили развитие так называемые гибридные методы, в которых в E_x вносится вклад, рассчитываемый также, как обменная энергия в методе Хартри-Фока (с использованием орбиталей Кона-Шама).

В данной работе использовался трехпараметровый потенциал Бекке (B3)

$$E_{xc}^{B3} = (1 - a)E_X^{LSDA} + a \cdot E_X^{HF} + b \cdot \Delta E_X^{B88} + E_C^{VWN} + c \cdot \Delta E_C^{GGA} \quad (20)$$

Здесь Хартри-Фоковская обменная энергия E_X^{HF} с вкладом a входит в выражение для обменного функционала; E_X^{LSDA} – обменная энергия в приближении LSDA (Local Spin Density Approximation), предполагающем, что локально электронная плотность является плотностью однородного электронного газа, т.е. электронная плотность меняется медленно; E_C^{VWN} – корреляционная энергия, рассчитанная по формуле Воско, Уилка и Нюсэ (Vosko, Wilk, Nusair); ΔE_X^{B88} – второе слагаемое в обменной поправке Бекке:

$$\Delta E_X^{B88} = -\beta \rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x}, x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}} \quad (21)$$

Параметр β подобран по известным данным для атомов; ΔE_C^{GGA} – градиентная поправка корреляционного функционала. В зависимости от вида этой поправки получается та или иная реализация гибридного метода.

В методе, использованном в данной работе, вместо ΔE_C^{GGA} используется корреляционный функционал Ли, Янга и Парра (LYP), т.е. полное название обменно-корреляционного функционала B3LYP. Обменно-корреляционный функционал B3LYP имеет вид:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + a \cdot E_X^{HF} + b \cdot \Delta E_X^{B88} + (1 - c)E_C^{VWN} + c \cdot \Delta E_C^{GGA} \quad (22)$$

a, b, c – константы, подобранные Бекке с использованием надежных экспериментальных данных для набора сравнительно простых химических соединений.

В данной работе с помощью методов Хартри-Фока, DFT с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP и обменным и корреляционными потенциалами PBESOL рассчитаны равновесная структура, частоты фоновых колебаний, зонная и электронная структура следующих кристаллов: CaF₂, SrF₂, BaF₂, TiO₂. Кроме того, выявлены некоторые закономерности, определяющие зависимость рассчитанных свойств от конфигурации электронных оболочек атомов и метода, использованного для расчета свойств.

Для расчета свойств и структур соединений в данной работе были использованы программные пакеты CRYSTAL06 и CRYSTAL09, в которых реализованы первопринципные методы Хартри-Фока и функционала плотности с различными обменными и корреляционными функционалами.

Исследование MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Целью данных расчетов была, помимо прочего, проверка адекватности применения оболочечной модели. Так как в рамках оболочечной модели отсутствует представление о направленности химической связи, т.е. действие парных потенциалов в ней одинаково по всем направлениям, необходимо построить карту зарядовой плотности, чтобы проверить изотропность ее распределения.

В данной работе были произведены расчеты равновесной постоянной решетки, частот фононных колебаний, зонной структуры, проведен анализ заселенностей орбиталей по Малликену. Электронная конфигурация ионов кальция содержит только s и p оболочки, однако приведенные в литературе базисы для иона Ca^{2+} , в частности для этого иона в соединении CaF_2 , включают также d-оболочку [32]. Поэтому представляет интерес расчет структурных, динамических и электронных параметров кристалла флюорита в двух случаях:

- при наличии d-оболочки в базисном наборе Ca^{2+}
- при отсутствии d-оболочки в базисном наборе Ca^{2+}

второму случаю соответствует строка «Метод Хартри-Фока без d оболочки» в таблицах 9 и 10. В случае присутствия d-оболочки в базисе Ca, даже если ее формальный заряд равен нулю, заряду других оболочек разрешено распределяться на нее. Во всех методах расчета использовались базисы из статьи [32].

Таблица 9. Постоянные решетки CaF_2

| Метод расчета (Обменный/корреляционный функционал) | Результат, Å |
|---|-----------------|
| Метод Хартри-Фока | 5.526 |
| Метод Хартри-Фока без d оболочки | 5.594 |
| DFT B3LYP (B3/LYP) | 5.519 |
| DFT (PBESOL/PBESOL) | 5.423 |
| Эксперимент [33] | 5.445 |

Как видно из таблицы 6, рассчитанное значение постоянной решетки близко к экспериментальному во всех случаях. Поэтому можно сделать вывод о том, что пространственное распределение электронной плотности одинаково хорошо описывается и методом Хартри-Фока, и методом функционала электронной плотности (DFT).

Таблица 10. Частоты фононов в Г-точке CaF_2

| Метод расчета (Обменный/корреляционный функционал) | Результат, cm^{-1} | |
|---|-----------------------------|------------------|
| | ИК мода | Рамановская мода |
| Метод Хартри-Фока | 280 | 338 |

| | | |
|----------------------------------|-----|-----|
| Метод Хартри-Фока без d оболочки | 303 | 338 |
| DFT B3LYP (B3/LYP) | 264 | 325 |
| DFT (PBESOL/PBESOL) | 282 | 334 |
| Эксперимент | 278 | 331 |

Также был проведен анализ заселенности электронных оболочек в случаях присутствия в базе иона кальция d-оболочки с формальным зарядом, равным нулю, и ее отсутствия. Заряд иона кальция в соединении CaF_2 в предположении ионной связи равен +2.

Таблица 11. Заселенность электронных оболочек Ca^{2+} с d-оболочкой в базе

| Ион | Ca^{2+} | | | | | | | |
|------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------|-------------|
| Оболочка | 1s | 2sp | 3sp | 4sp | 5sp | 3d | Заряд на электронных оболочках | Ион в целом |
| Модуль заряда, e | 2.000 | 8.078 | 4.561 | 2.521 | 0.883 | 0.099 | 18.142 | +1,858 |

Таблица 12. Заселенность электронных оболочек Ca^{2+} без d-оболочки в базе

| Ион | Ca^{2+} | | | | | | | |
|------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|----|--------------------------------|-------------|
| Оболочка | 1s | 2sp | 3sp | 4sp | 5sp | 3d | Заряд на электронных оболочках | Ион в целом |
| Модуль заряда, e | 2.000 | 8.078 | 4.572 | 2.531 | 0.853 | — | 18.034 | +1.966 |

Как мы видим из таблиц 11 и 12, заряд иона кальция близок к +2, т.е. подтверждается ионный характер связи в кристалле флюорита.

С учетом карты зарядовой плотности (рис. 7) применение оболочечной модели с изотропными потенциалами взаимодействия представляется вполне адекватным для расчета кристаллической структуры и свойств CaF_2 .

Также была рассчитана ширина запрещенной зоны:

Таблица 13. Ширина запрещенной зоны CaF_2

| Метод расчета (Обменный/корреляционный функционал) | Ширина запрещенной зоны, эВ |
|---|-----------------------------|
| Метод Хартри-Фока | 22 |
| DFT B3LYP (B3/LYP) | 11 |
| Эксперимент [34] | 12,1 |

Неучет корреляций в методе Хартри-Фока даже при отсутствии полузаполненных (d и f) оболочек, например в кристаллах инертных газов, приводит к завышению ширины запрещенной зоны [35]. Здесь мы имеем ту же картину.

Результаты расчетов для SrF_2 и BaF_2 приведены в табл. 14-16. Базисы фтора для данных расчетов были взяты из статьи [32], стронция и бария – с сайтов программы CRYSTAL (<http://www.crystal.unito.it/>, <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/crystal.html>)

Ширина запрещенной зоны, рассчитанная методом Хартри-Фока, сильно завышена.

Таблица 14. Постоянные решетки MeF_2

| Кристалл | Расчет, Å (метод Хартри-Фока) | Эксперимент, Å |
|----------------|----------------------------------|----------------|
| SrF_2 | 5.94 | 5.79 |
| BaF_2 | 6.34 | 6.17 |

Таблица 15. Частоты фононов в Γ -точке MeF_2

| Кристалл | SrF_2 | | BaF_2 | |
|-----------------------------------|----------------|----------|----------------|----------|
| Частоты, cm^{-1} | IR | Raman | IR | Raman |
| Расчет метод Хартри-Фока (DFT) | 261(255) | 307(304) | 214(221) | 265(269) |
| Эксперимент IR[36] Raman [37] | 228 | 292 | 189 | 246 |

Таблица 16. Запрещенная зона MeF_2

| Кристалл | Расчет, eV (метод Хартри-Фока) | Эксперимент [34], eV |
|----------------|-----------------------------------|----------------------|
| CaF_2 | 21 | 12.1 |
| SrF_2 | 22 | 11.25 |
| BaF_2 | 22 | 10.57 |

Из сравнения результатов, полученных методом Хартри-Фока и методом DFT, следует:

- Добавление к базису Ca d-оболочки слабо влияет на постоянную решетки. Это подтверждает отсутствие у Ca^{2+} d-электронов.
- Частота инфракрасной фононной моды чувствительна к наличию d-оболочки. Т.е. для адекватного воспроизведения динамических свойств решетки необходимо брать базис более длинный, чем тот, который достаточен для воспроизведения структуры кристалла
- Ширина запрещенной зоны, рассчитанная методом функционала электронной плотности, хорошо согласуется с экспериментальными данными, поскольку в методе учтены межэлектронные корреляции.

Исследование TiO_2

Оксид титана существует в виде нескольких модификаций. В природе встречаются тетрагональная сингония (рутил, анатаз) и ромбическая сингония (брукит). При нагревании и анатаз, и брукит необратимо превращаются в рутил (температуры перехода соответственно 400-1000 °C и около 750 °C).

Оксид титана привлекает внимание исследователей, поскольку он широко используется в химической, пищевой, фармацевтической промышленности, а также может выступать в роли эталона чистоты, в производстве оптически прозрачных стекол, в волоконной оптике, радиоэлектронике. Оксид титана обладает ярко выраженными фотокаталитическими свойствами и используется в большинстве современных очистителей воды и воздуха такого типа. На поверхности TiO_2 могут быть окислены до CO_2 и H_2O практически любые органические соединения. Ведутся исследования по возможности применения тонких плёнок оксида титана, нанесённых на стекло, для создания самоочищающихся от органических веществ и не запотевающих стёкол. Поэтому в научной печати имеется большое количество работ, как экспериментальных, так и теоретических, посвященных исследованию оксида титана. Представляет интерес исследовать из первых принципов, структуру и динамику его кристаллической решетки, а также электронную структуру.

В данной работе был исследован оксид титана (TiO_2) методами Хартри-Фока и DFT в программе CRYSTAL09, разработанной для периодических структур. Были рассчитаны постоянные решетки и координаты ионов в ячейке, частоты фононов в Γ -точке, электронная структура.

Источники погрешности в *ab initio* расчетах схематически обозначены на рис. 8. Проводя расчеты, мы предполагаем, что скорость движения электронов гораздо меньше скорости света, т.е. отсутствует релятивистский эффект. Второй источник погрешности – приближение Борна-Оппенгеймера. Оно также не вносит большой ошибки в результаты расчета полной энергии для большинства молекул. Третий источник погрешности – несовершенство базисного набора. Хотя эта погрешность расчета энергии очень велика, особенно при использовании простых базисных наборов, она может быть в принципе ликвидирована при усложнении базиса и его приближении к совершенному базисному набору. Четвертый источник погрешности расчетов обусловлен неадекватным описанием коррелированного движения электронов. Если корреляция движения электронов с параллельными спинами частично учитывается с помощью обменного интеграла, то взаимное влияние электронов с противоположными спинами никак не учитывается. В результате, полная энергия в методе Хартри-Фока выше точного значения на величину корреляционной энергии:

$$E_{\text{корр}} = E_{\text{точн}} - E_{\text{ХФ}}.$$

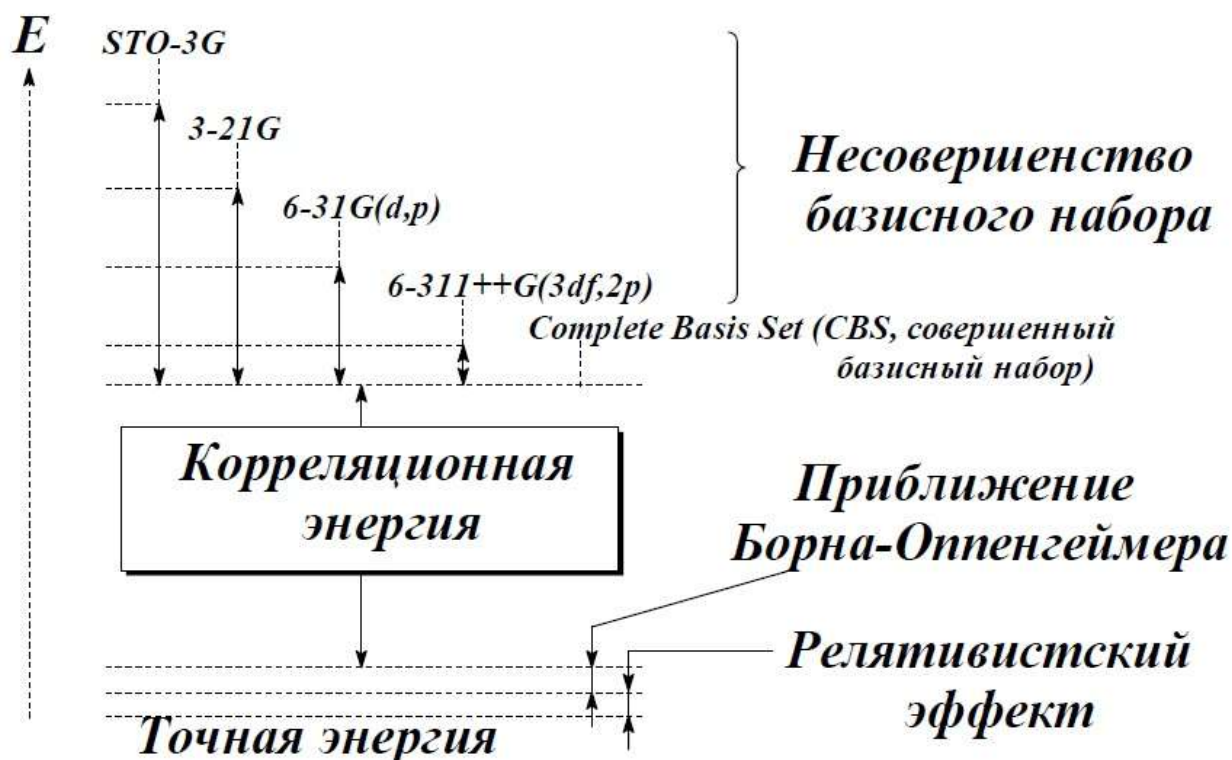


Рис. 8. Источники погрешности ab initio методов

Наиболее существенными источниками погрешности являются несовершенство базисного набора и неучет коррелированного движения электронов.

Исследование рутила

Кристаллическая структура рутила была рассчитана методом Хартри-Фока с использованием базисных наборов Поупла, а также базисов Ti_86-411(d31)G, Ti_86-51(3d)G, O_8-411d11G, O_8-411 [38, 39,40,41].

Таблица 17. Расчет постоянных решетки анатаза методом Хартри-Фока

| Базисный набор для титана | Базисный набор для кислорода | Постоянные решетки, Å | |
|--------------------------------------|------------------------------|-----------------------|-------|
| STO-3G | STO-3G | 4,225 | 2,726 |
| Ti_86-51(3d)G | O_8-411 | 4,515 | 3,021 |
| Ti_86-51(3d)G with d-0.43 | O_8-411 | 4,517 | 3,011 |
| Ti_86-51(3d)G with d-0.33 | O_8-411 | 4,517 | 3,010 |
| Ti_86-51(3d)G with d-0.33 and d-0.43 | O_8-411 | 4,232 | 2,661 |
| Ti_86-51(3d)G | O_8-411 | 4,513 | 3,020 |
| Ti_86-411(d31)G | O_8-411 | 4,229 | 2,719 |
| Ti_86-411(d31)G | O_8-411d11G | 4,538 | 3,009 |
| Экспериментальное значение [42] | | 4,584 | 2,953 |

Из таблицы 17 видно, что базисный набор Поупла (STO-3G) с максимальной погрешностью описывает кристаллическую структуру рутила (~0,3 Å), что связано с его слишком малой длиной. Наиболее точно описывают решетку базисы Ti_86-411(d31)G и O_8-411d11G, что можно объяснить добавлением d-орбиталей на титан и sp-орбиталей на кислород. Расчеты в оболочечной модели предсказывают отсутствие поляризации на титане, и наличие поляризации на кислороде. Т.е кристаллическое поле на титане имеет четные составляющие, а на кислороде как четные, так и нечетные. Кристаллическим полем на титане будут примешиваться состояния одинаковой четности, а на кислороде как одинаковой, так и различной. Поэтому добавление в базис кислорода sp и d-орбиталей представляется разумным.

Таблица 18. Анализ заселенности электронных оболочек

| Атом | Z | Заряд | Заселенность оболочек по Малликену | | | | |
|------|----|--------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 1s | 2sp | 3sp | 4sp | 3d |
| Ti | 22 | 18,904 | 2,000 | 8,097 | 5,970 | 1,889 | 0,948 |
| O | 8 | 9,548 | 1,996 | 2,640 | 2,716 | 2,196 | |

Как видно из таблицы 18, добавление поляризационных оболочек в базис необходимо. Электронная структура иона титана в предположении ионной связи имеет вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Для кислорода соответственно $1s^2 2s^2 2p^6$. В предположении ионной связи у титана должно быть 18 электронов (4-), а у кислорода 10 (2+). В базис были добавлены sp-орбитали для кислорода и sp,d орбитали для титана. Анализ заселенности оболочек по Малликену показывает, что у титана четным полем примешаны 4sp состояния, наличие электронов на d-оболочке сложно объяснить кристаллическим полем. У кислорода сильно примешались 3sp и 4sp оболочки, т.е. четная составляющая кристаллического поля значительна. Заселенность у титана получается 18,9 у кислорода 9,5. Заряд титана получается примерно 3+ а кислорода - 1,5, т.е мы имеем не чисто ионную связь. Заметим, что из спектроскопических исследований возможно проверить заселенность d-состояний у титана. Результаты расчетов методом DFT с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP приведены в таблице 19.

Таблица 19. Расчет постоянных решетки методом DFT

| Базисный набор для титана | Базисный набор для кислорода | Постоянные решетки, Å | |
|---------------------------------|------------------------------|-----------------------|-------|
| STO 3G | STO 3G | 4,278 | 2,747 |
| Ti_86-51(3d)G | O_8-411 | 4,548 | 3,014 |
| Ti_86-411(d31)G | O_8-411d11G | 4,603 | 2,996 |
| Экспериментальное значение [42] | | 4,584 | 2,953 |

Наилучшее совпадение с экспериментом, как и было предположено, получилось для базисных наборов Ti_86-411(d31)G и O_8-411d11G. Также стоит отметить, что погрешность DFT метода составляет около 0.04 Å, что несколько меньше, чем для расчетов методом Хартри-Фока. Это можно объяснить тем, что в методе DFT учитываются межэлектронные корреляции.

Таблица 20. Частоты фононов в Г-точке рутил фазы TiO₂, см⁻¹

| Метод расчета и базисный набор | | | | | Эксп. [43] |
|--------------------------------|---------------|----------------------|-----------------|-----------------|------------|
| Метод Хартри-Фока | | | | DFT метод | |
| STO 3G | Ti_86-51(3d)G | Ti_86-51(3d)G with d | Ti_86-411(d31)G | Ti_86-411(d31)G | |
| STO 3G | O_8-411 | O_8-411d11G | O_8-411d11G | O_8-411d11G | |
| -452,3 | 237,8 | 230,6 | 182,5 | 123,2 | 176.1 |
| -0,4 | 256,2 | 248,5 | 206,2 | 177,0 | 164.8 |
| 0,2 | 354,4 | 359,6 | 276,7 | 178,8 | 351.5 |
| 360,1 | 379,2 | 359,9 | 337,6 | 188,15 | 391.3 |
| 389,9 | 446,8 | 464,6 | 422,7 | 393,8 | 407.5 |
| 417,8 | 513,4 | 522,52 | 497,9 | 418,5 | 415.5 |
| 488,3 | 523,3 | 522,54 | 507,5 | 464,8 | 441.7 |
| 497,0 | 589,7 | 577,1 | 512,7 | 467,9 | 471.5 |
| 630,57 | 618,0 | 602,7 | 599,9 | 531,1 | 492.8 |
| 688,6 | 673,0 | 699,7 | 663,2 | 625,0 | 622.5 |
| 923,64 | 915,2 | 939,1 | 906,4 | 844,2 | 828.0 |

Как видно из таблицы 20, базисные наборы Поупла, дают отрицательные частоты фононов в Г-точке, т.е. воспроизводят неустойчивую структуру.

Таблица 21. Ширина запрещенной зоны рутила

| Метод расчета | Значение |
|--------------------------|----------|
| Хартри-Фок | 12,0 |
| DFT с функционалом B3LYP | 3,80 |
| Эксперимент [44] | 3,22 |

Ширина запрещенной зоны, рассчитанная методом DFT значительно лучше согласуется с экспериментом, в результате учета межэлектронных корреляций.

Исследование анатаза

В данной работе была исследована также анатаз фаза оксида титана, с использованием базисного набора Ti_86-51(3d)G и O_8-411d11G. При исследовании анатаза была увеличена точность расчета, ввиду более плотной упаковки ионов в решетке. При расчете методом DFT были опробованы следующие обменно-корреляционные функционалы:

Корреляционные — P86, PZ, VBH, VWN

Обменный — LDA

Обменно-корреляционный — B3LYP

Таблица 22. Расчет постоянных решетки анатаза

| Метод и функционал | Постоянные решетки, Å | |
|---------------------------------|-----------------------|-------|
| HF | 3,761 | 9,633 |
| DFT & LDA | 3,785 | 9,449 |
| DFT & LDA & P86 | 3,721 | 9,006 |
| DFT & LDA & PZ | 3,745 | 9,312 |
| DFT & LDA & VBH | 3,741 | 9,295 |
| DFT & LDA & VWN | 3,743 | 9,309 |
| DFT & B3LYP | 3,779 | 9,621 |
| Экспериментальное значение [45] | 3.784 | 9.514 |

Расчеты всеми методами, кроме DFT LDA с корреляционными функционалами P86, PZ, VBH, показывают неплохое согласие с экспериментом.

Таблица 23. Анализ заселенности электронных оболочек анатаз фазы TiO₂ (DFT, B3LYP)

| Атом | Z | Заряд | Заселенность оболочек по Малликену | | | | | |
|------|----|-------|------------------------------------|------|------|------|------|------|
| | | | 1s | 2sp | 3sp | 4sp | 3d | 3d |
| Ti | 22 | 19,34 | 2 | 8,1 | 5,91 | 1,86 | 1,47 | |
| O | 8 | 9,33 | 1,99 | 2,71 | 2,53 | 2,04 | 0 | 0.03 |

Анализ заселенности электронных оболочек показывает еще менее ионную, чем в рутил фазе, связь, в связи с более плотной упаковкой ионов в кристалле. Заметим, что d-орбитали у кислорода практически не заселены, при этом как и в рутиле примешивание sp-орбиталей значительно. Заметим, что у титана присутствует примерно 19 электронов, вместо 18, у кислорода 9 вместо 10, поэтому мы проверили устойчивость результатов, задав на старте соответственно 20 электронов у титана и 9 у кислорода, но при этом получили практически такое же распределение зарядов по оболочкам.

Таблица 24. Частоты фононов (см^{-1}) в Γ -точке анатаз фазы оксида титана.

| | Метод и используемый функционал | | | | Эксперимент [46] |
|-----------------|---------------------------------|-----------|-------------|-------|------------------|
| DFT & LDA & VWN | DFT & LDA & PZ | DFT & LDA | DFT & B3LYP | HF | |
| 170.5 | 146.7 | 150.4 | 170.0 | 226.5 | 248.6 |
| 184.2 | 182.2 | 193.2 | 207.4 | 266.7 | 340.6 |
| 270.3 | 263.7 | 267.1 | 288.5 | 369.3 | 375.3 |
| 416.9 | 428.6 | 416.0 | 410.8 | 463.5 | 398.4 |
| 418.1 | 459.6 | 420.6 | 428.8 | 473.5 | 479.9 |
| 506.4 | 497.8 | 548.4 | 471.9 | 526.8 | 518.4 |
| 571.0 | 594.5 | 562.8 | 567.2 | 597.4 | 535.9 |
| 572.4 | 599.6 | 578.5 | 574.4 | 632.5 | 564.6 |
| 600.3 | 627.0 | 596.5 | 601.5 | 639.8 | 662.1 |
| 702.6 | 710.8 | 734.6 | 690.5 | 753.8 | 743.1 |

Результаты расчета частот фононов в Γ -точке приведены в табл. 24. DFT методы с обменным функционалом LDA лучше согласуются с экспериментом, чем с функционалами VWN и PZ.

Таблица 25. Ширина запрещенной щели анатаз фазы

| Метод расчета | Значение |
|--------------------------|----------|
| Хартри-Фок | 13,7 |
| DFT с функционалом B3LYP | 5,0 |
| Эксперимент [46] | 3,2 |

Ширина запрещенной зоны, рассчитанная методом DFT, значительно лучше согласуется с экспериментом.

3. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований

Основным подходом для исследования оптического спектра наноструктур на основе фторидов, допированных редкоземельными элементами, был следующий. Последовательное моделирование кристаллической структуры наноразмерного кластера или одиночного примесного центра с учетом искажений кристаллической решетки, и затем, расчет кристаллического поля на примесном ионе и его оптического спектра. Такой подход позволяет позволяет решить обратную задачу: сопоставить измеренному оптическому спектру наноструктуру, которая его обеспечивает. В ходе работы было показано, что именно учет искажений кристаллической решетки вблизи примеси крайне важен. Например, расчет параметров кристаллического поля в гексакластере R_6F_{36} без учета релаксации

кристаллической решетки флюорита, в которую он встроен, дает параметры B_{20} , B_{60} , B_{64} другого знака и отличающиеся по абсолютной величине в 3-4 раза.

Основные используемые модели- оболочечная модель для расчета кристаллической структуры и модель обменных зарядов для расчета кристаллического поля.

Адекватность расчета кристаллической структуры в оболочечной модели обеспечивается двумя факторами. Степенью ионности связи в кристалле- поскольку оболочечная модель применяется именно для ионных кристаллов, и надежностью параметров взаимодействия «примесный ион- ионы решетки».

В данной работе для определения параметров взаимодействия « R^{3+} ион- ионы решетки» используется оригинальный подход. Во фторидах MeF_2 параметры R^{3+} - F получаются из условия воспроизведения искажений во второй-четвертой координационных фторовых сферах, определенных из ДЭЯР экспериментов. Это позволяет воспроизвести искажения решетки достаточно точно.

Для проверки ионности связи в кристалле-матрице можно проводить *ab initio* расчеты, получая распределение зарядов и карты зарядовой плотности. Имеющаяся в наличии программа CRYSTAL позволяет сделать это несколькими методами- Хартри-Фока, функционала плотности. В результате таких расчетов также можно сделать выводы о симметрии распределения заряда и адекватности использования для данного кристалла оболочечной модели, которая использует изотропные потенциалы, т.е. не учитывает направленность химической связи.

Совокупность этих подходов позволяет воспроизвести примесную кристаллическую структуру достаточно хорошо, адекватно рассчитать параметры кристаллического поля и оптический спектр редкоземельного иона в примесном кластере.

В ходе работы было показано, например, что спектр $CaF_2:Yb^{3+}$ при значительных концентрациях примеси обусловлен не димерами, как предполагалось в ряде работ, а гексамерными кластерами R_6F_{36} . В ходе работы также было подтверждено образование линейных кластеров $Yb-F-Yb-F$ в $BaF_2:Yb^{3+}$. Полученные результаты опубликованы в научной печати (ФТТ, 2010, т. 52, № 9 с. 1746) и направлены в печать (Journal of Physics: Conference Series, 2011). Разработанные подходы и методы могут быть использованы для интерпретации измеренных оптических спектров наноструктур, образующихся во фторидах при допировании редкими землями, а также определения типов нанокластеров, которые должны обеспечивать требуемый оптический спектр.

4. Публикации результатов НИР

По результатам работ, выполненных на данном этапе, был сделан устный доклад «Гексамерные кластеры в $MeF_2:Yb^{3+}$ ($Me=Ca, Sr, Ba$)» («Hexamer clusters in $MeF_2:Yb^{3+}$ ($Me=Ca, Sr, Ba$)») на международной конференции «Resonances in Condensed Matter» Россия, Казань, 21-25 июня 2011. В журнал «Journal of Physics: Conference Series» направлена статья «Hexamer clusters in $MeF_2:Yb^{3+}$ ($Me=Ca, Sr, Ba$)».

Заключения об открытом опубликовании и копии работ прилагаются ниже.



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
Д.ОУ ВПО «УрГУ»

А.О. Иванов

(подпись)

«10» мая 2011 г.

Экспертное заключение о возможности опубликования

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) _____
физического факультета

(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М.Горького», рассмотрев статью авторов В.А. Чернышева, А.Е. Никифорова, А.Д. Наземных «Гексамерные кластеры в $MeF_2 \cdot Yb^{3+}$ ($Me = Cu, Sr, Ba$)» ("Hexamer cluster in $MeF_2 \cdot Yb^{3+}$ ($Me = Cu, Sr, Ba$)"), 1 стр.

(Ф.И.О. автора, вид, название материала, количество листов)

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

Заключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал

может быть опубликован в открытой печати

(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения

совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Декан физического факультета, профессор

Бабушкин А.Н.

(должность, подпись, инициалы и фамилия)

Главный специалист ОНТИ УНИ _____

(подпись)

Н.П. Невраева

Начальник Первого отдела _____

(подпись)

А.Г. Гришин



УТВЕРЖДАЮ

Председатель по научной работе
ГРОУ ВПО «УрГУ»

А.В. Иванов

«10» мая 2011 г.

**Экспертное заключение
о возможности опубликования**

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) _____
физического факультета

(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального
образования «Уральский государственный университет им. А.М.Горького»,
рассмотрев тексты доклада В.А. Чернышова, А.Е. Никифорова, А.Д. Наземнова
«Гексамерные кластеры в $MeF_3:Yb^{3+}$ ($Me=Ca, Sr, Ba$)» 1-й Hexamer cluster in
 $MeF_3:Yb^{3+}$ ($Me=Ca, Sr, Ba$) "», 1 стр.

(Ф.И.О. автора, вид, название материала, количество листов)

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной
тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального
характера и «ноу-хау».

Заключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал

может быть опубликован в открытой печати

(может быть опубликован в открытой печати или выведен за границу для опубликования или проведения
совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Декан физического факультета, профессор

Бабушкин А.Н.

(должность, подпись, инициалы и фамилия)

Главный специалист ОНТИ УНИ

Н.П. Неярцева

Начальник Первого отдела

А.Г. Гришин

(подпись)

(подпись)

Hexamer clusters in $\text{MeF}_2:\text{Yb}^{3+}$ (Me=Ca,Sr,Ba)

V.A. Chernyshev, A.E. Nikiforov, A.D. Nazemnikh

Ural State University, 51 Lenin av., Ekaterinburg 620000, Russia

e-mail: anatoliy.nikiforov@usu.ru

Abstract. The electronic structure and g factors of simple impurity centers and hexamer ytterbium clusters in fluorites have been calculated in terms of the exchange charge model. Preliminarily, their local crystal structures have been calculated in the framework of the shell model with the inclusion of lattice distortions near the impurity. Crystal structure and g factors have been calculated of linear cluster Yb-F-Yb-F oriented along a trigonal axis in BaF_2 .

1. Introduction

Fluorites MeF_2 (Me = Ca, Sr, Ba) doped with ytterbium Yb^{3+} have attracted attention of researchers for several decades due to their practical application as laser media, scintillation materials, and phosphors. For example, phosphors that emit white light under excitation by a diode laser owing to the up-conversion mechanism have been developed in recent years [1]. Moreover, fluorites have a high-symmetry cubic structure that is retained even after significant doping [1], which makes them convenient for investigations. At low impurity concentrations (of the order of 0.1 at %), single centers in which Yb^{3+} substitutes for a Me^{2+} cation are formed in MeF_2 . The compensation of the excess charge can be nonlocal (cubic center) or local, e.g., by an interstitial fluorine ion F^- located at the interstitial site of the fluorine sublattice on the C_3 or C_4 axis (trigonal or tetragonal centers). For impurity concentrations of the order of 1 at % and higher, clusters are formed from Yb^{3+} and F^- ions.

Spectra of single centers and clusters have been investigated by different methods, such as electron paramagnetic resonance, electron–nuclear double resonance [2–6], selective laser excitation [7], and optical detection of electron paramagnetic resonance [8, 9]; however, the Stark structure of even single Yb^{3+} impurity centers remains unknown in many respects. Only recently, the reliable interpretation of the spectra of the simplest (cubic) Yb^{3+} centers in CaF_2 and CdF_2

was proposed by Gerasimov and Falin [8]. Up to now, there are disagreements in the interpretation of spectra of tetragonal centers, e.g., in the classification of levels according to representations [7, 10].

In recent years, the optical spectra of $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ have been studied experimentally for impurity concentrations of the order of 0.1 at % and higher (to a few percent) [7, 11, 12] when nanoclusters containing several Yb^{3+} ions can be formed. Only the main types of nanoclusters formed according to the fluorite motif, their symmetry, and the maximum number of the rare-earth ions forming a cluster were determined experimentally [13]. Therefore, in order to interpret the spectra at high impurity concentrations, it is necessary to perform consistent calculations of the crystal structure and the electronic spectrum of the cluster. This simulation and interpretation of the spectrum were carried out for hexamer clusters M_6F_{36} (M is a trivalent rare-earth ion) in fluorites by Kazanskii, Nikiforov et al. [14], who calculated the crystal structure in the framework of the shell model in the pair potential approximation. In this case, the relaxation of the crystal lattice near the cluster was taken into account. The parameters for Gd^{3+} located in the middle of the rare_earth series were taken as parameters of the pair interactions between rare_earth and crystal ions. These parameters were determined from the condition for the reproduction of distortions of the fluorine sublattice in the $\text{MeF}_2:\text{Gd}^{3+}$ impurity centers investigated by electron–nuclear double resonance [15]. This approach allows one to adequately reproduce the crystal lattice distortions near the impurity that makes the main contribution to the parameters of the crystal field. In [14], the electronic spectrum was calculated in the framework

of the exchange charge model developed by Malkin [16–18]. In the calculation of the crystal field parameters, the model accounts for the effects of covalence, overlapping, and the electron density transfer between the rare-earth ion and ligands. This model has been successfully used to describe the spectra of almost all single rare-earth ion centers in fluorites. In [14], the authors calculated the

g factors and demonstrated that each rare-earth ion in the M_6F_{36} hexacluster is in the tetragonal crystal field with a large axial component induced by the antiprism of eight fluorine ions (Fig. 1). All levels of the cubic centers $CaF_2:Yb^{3+}$ and $CdF_2:Yb^{3+}$ were classified according to their representations in [8]. This allows one to determine the parameters of the exchange charge model for Yb^{3+} and to use them in the calculations of the spectra of single centers and nanoclusters. In our earlier work [19], we calculated the crystal structure of $MeF_2:Yb^{3+}$ ($Me = Ca, Sr, Ba$) impurity centers. In this case, the parameters of the $Yb^{3+}-F$ pair interactions were determined from the condition for the reproduction of the distortions in the fluorine sublattice of these centers investigated by the electron–nuclear double resonance method.

Thus, we can perform consistent simulation of the Stark structure of Yb^{3+} in different centers: in the shell model, with the parameters of interionic interactions $Yb^{3+}-F$ unique for all the fluorites $MeF_2:Yb^{3+}$, we can calculate the crystal structure of the single impurity centers and also ytterbium nanoclusters and take into account the lattice relaxation near the impurity. Then, with the calculated structure, we can calculate the parameters of the exchange charge model from the interpreted cubic center spectra [8] and use them to calculate the electronic structure of the tetragonal impurity centers and nanoclusters.

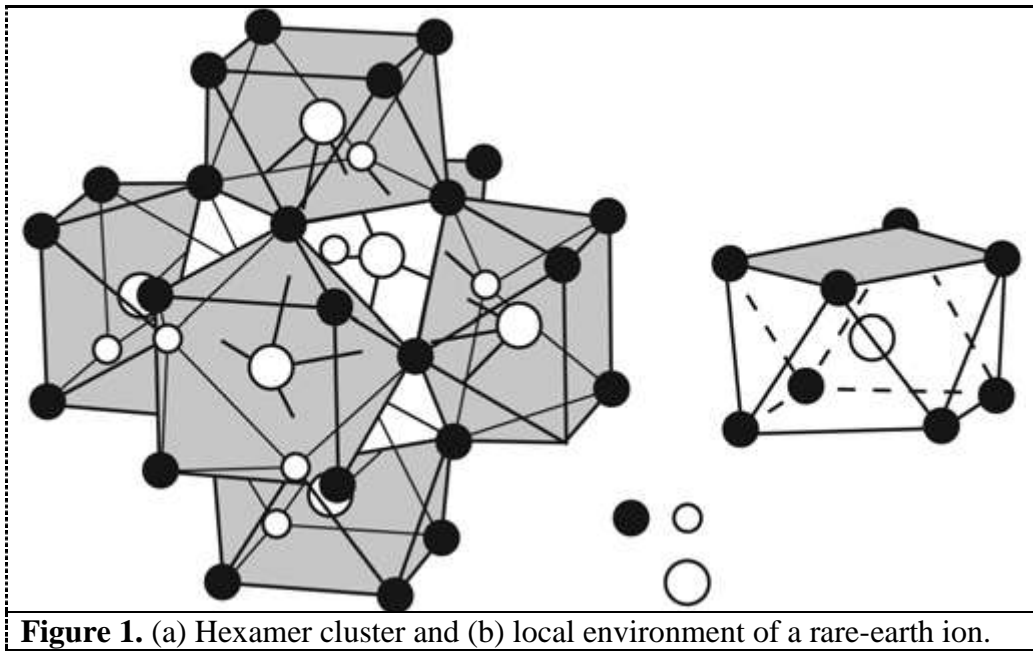


Figure 1. (a) Hexamer cluster and (b) local environment of a rare-earth ion.

2. Calculation of the crystal structure

The expression for the crystal lattice energy, the parameters of the pair interionic potentials and methods of their calculations are given in [15, 19]. The lattice parameters of MeF_2 calculated with these parameters agree well with the experiment (Table 1).

Table 1. Lattice parameters of the crystals (pm)

| Crystal | Experiment [20] | Calculation |
|---------|-----------------|-------------|
| CaF_2 | 544.3 | 544.7 |
| SrF_2 | 578.0 | 579.3 |
| BaF_2 | 617.8 | 623.2 |

The calculations were carried out using the GULP program [21]. In this program, the crystal lattice structure near the impurity is calculated by the Mott–Littleton method, according to which a spherical region containing a defect and an adjacent spherical layer are considered. Ions in the region containing the defect can be shifted within the limits of its symmetry, and a polarization is allowed in the adjacent layer. The sizes of the region and the layer were chosen in such a way as to adequately describe the lattice distortion, i.e., the sizes were increased until the ion coordinate near the defect determined from the energy minimum become unchanged. For the purposes of verifying,

we calculated the crystal field parameters. In the noncubic impurity centers and clusters, it is convenient to use the parameter B_{20} , to which only the distorted region of the lattice near the defect contributes. For example, in the tetragonal impurity centers $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$, the lattice relaxation (including the polarization layer) should be taken into account in the radius of 17 Å, which corresponds to 1500 ions. In the calculations of the structure of the hexamer cluster M_6F_{36} (Fig. 1) which fits into the unit cell, the lattice relaxation was taken into account in the radius 25 Å, which corresponds to approximately 10^4 ions. The relaxation in the same region was taken into account when calculating the structure of the M_6F_{37} cluster that differs from the above M_6F_{36} cluster only by the presence of the additional interstitial fluorine ion at the cluster center. We verified to what extent the inclusion of the lattice distortion near the cluster is substantial when calculating the crystal field parameters. For comparison, we calculated the crystal field parameters in the M_6F_{36} cluster without inclusion of the relaxation, i.e., the ion coordinates near the cluster were taken equal to the coordinates of the pure lattice. The crystal field parameters calculated without inclusion of the relaxation are significantly different. For example, the crystal field parameters B_{20} , B_{60} , and B_{64} have other sign and they are different in magnitude by a factor of three or four.

Note here that the lattice distortions near the cluster decay very fast. In the Mott–Littleton method that allows ion displacements, the increase in the first region radius from 10 to 18 Å, i.e., from 328 to 1822 ions, respectively, does not practically influence the values of the crystal field parameters, e.g., as a result, the Stark levels are shifted by 5–7 cm^{-1} .

The ion coordinates in the M_6F_{36} cluster are listed in Tables 2 and 3; the origin of coordinates is in the cluster center. The cluster can be conveniently represented as three coordination spheres F(12), Yb(6), and F(24). Each of the spheres can be characterized by one ion (Tables 2 and 3). First two spheres F(12) and Yb(6) are strongly displaced during the relaxation. After the relaxation, the F(12) atoms have practically such a radial distance as the Yb(6) atoms have; i.e., they lie at the same spherical surface (Table 3). Twenty four fluorine atoms F(24) forming the outer part of the cluster are slightly displaced with respect to their positions in the pure crystal (Table 3).

Table 2. Ion coordinates in the M_6F_{36} cluster (Å)

| Ion | Before relaxation | | | After relaxation | | |
|-------|-------------------|---------|---------|------------------|---------|---------|
| | x | y | z | x | y | z |
| F(12) | 0.0000 | −1.3619 | −1.3619 | 0.0000 | −2.0909 | −2.0909 |
| Yb(6) | 2.7238 | 0.0000 | 0.0000 | 3.0673 | 0.0000 | 0.0000 |
| F(24) | −1.3619 | −1.3619 | 4.0858 | −1.4038 | −1.4038 | 4.2843 |

Table 3. Radial and angular coordinates of ions in the M_6F_{36} cluster

| Ion | Before relaxation | | After relaxation | |
|-------|-------------------|----------------|------------------|----------------|
| | R , Å | Θ , deg | R , Å | Θ , deg |
| F(12) | 1.926 | 45 | 2.957 | 45 |
| Yb(6) | 2.724 | 0 | 3.067 | 0 |
| F(24) | 4.517 | 25.24 | 4.722 | 24.86 |

3. Exchange charge model

In the exchange charge model [16, 17], the crystal field parameters are written as the sum of the electrostatic and exchange contributions

$$B_p^q = B_p^q + B_{pS}^q \quad (1)$$

The electrostatic contribution is

$$B_p^q = K_p^q \cdot \frac{1}{\sigma_p} \cdot e^2 \cdot \langle r^p \rangle \cdot \sum_{i=1}^N \left[Z_i \cdot \frac{P_p^q}{r_i^{p+1}} \right] \quad (2)$$

where (x_i, y_i, z_i, r_i) are polynomials [22], are numerical factors [23], $\langle r^p \rangle$ is the average value of r^p of 4f electron [24], σ_p is the screening parameter of the 4f shell with external 5s and 5p shells [25], x_i, y_i, z_i are the ion coordinates; r_i is the distance from the origin of the coordinates to an ion. Relationship (2) is written in the Hartree unit system. When summing, the index i runs over all the lattice ions and, since an ion is represented in the shell model as the sum of two point charges, namely, the core and the shell, the summation is performed over both the cores and the shells; thus, the contribution of the lattice polarization is taken into account. The exchange contribution is

$$B_{pS}^q = K_p^q \cdot \frac{2 \cdot (2p+1)}{(2l+1)} \cdot e^2 \cdot \sum_{i=1}^M S_p \cdot \frac{P_p^q}{r_i^{-(p+1)}} \quad (3)$$

Here, when summing, the index i runs only over the ligand cores, l is the orbital moment, S_p is a combination of the squared overlapping integrals of Yb 4f functions with the 2s and 2p functions of fluorine

$$S_p = G_s \cdot S_s^2 + G_\sigma \cdot S_\sigma^2 + G_\pi \cdot k_p \cdot S_\pi^2 \quad (4)$$

The numerical coefficients k_p were obtained when general relationship (4) was deduced in [16]

$$k_2 = -k_6 = \frac{3}{2}, \quad k_4 = \frac{1}{3}.$$

The overlapping integrals S_s, S_σ , and S_π were calculated by formulas presented in [26] on the wave functions [26, 27]. The dependence of the overlapping integrals on the rare-earth ion–ligand distance was approximated by an exponential function

$$S_s = 0.2373 \cdot \exp(-0.9286 \cdot r^{1.6183}),$$

$$S_\sigma = 0.1317 \cdot \exp(-0.6699 \cdot r^{1.593}),$$

$$S_\pi = 2.0152 \cdot \exp(-2.7567 \cdot r^{0.8927}).$$

Here, r is expressed in angstroms, the approximation range 1.8–3.2 Å corresponds to the Yb–F distance in the impurity centers and the clusters. In relationship (4), G_s, G_σ , and G_π are dimensionless parameters of the model, i.e., exchange charges. In this case, they are determined from the condition of the best reproduction of the spectrum of the cubic centers $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ and $\text{CdF}_2:\text{Yb}^{3+}$ [8]. The electronic structure of Yb^{3+} for the known crystal field parameters was calculated using the Reid program obtained from its author (Dr M.F. Reid, University of Canterbury). This program takes into account the J – J mixing and uses the effective Hamiltonian for 4f electrons of rare earths [28]. The parameters for Yb^{3+} were taken from [29].

4. Electronic structure of Yb^{3+} in single impurities centers and nanoclusters

The parameters of the exchange charges ($G_s = 11$, $G_\sigma = 30$, and $G_\pi = 38$) were determined from the condition of the best reproduction of the levels and the g factors of the cubic Yb^{3+} centers in CaF_2 and CdF_2 .

Table 4. Energy levels (cm^{-1}) and g factors of the cubic Yb^{3+} centers in CaF_2 and CdF_2

| J | Irrep | CaF_2 | | CdF_2 | |
|-----|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | calculation | experiment [8] | calculation | experiment [8] |
| 5/2 | $^2\Gamma_8$ | 10867 | 10840 | 10880 | 10867 |
| | $^2\Gamma_7$ | 10384 | 10381 | 10389 | 10392 |
| 7/2 | $^1\Gamma_6$ | 717 | 778 | 731 | 755 |
| | $^1\Gamma_8$ | 660 | 644 | 671 | 676 |
| | $^1\Gamma_7$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | $^2\Gamma_7$ | $g=-1.41$ | $g=-1.414$ | $g=-1.41$ | $g=-1.411$ |
| | $^1\Gamma_7$ | $g=3.37$ | $g=3.438$ | $g=3.37$ | $g=3.429$ |

Table 5. Energy levels (cm^{-1}) and g factors of the cubic Yb^{3+} centers in SrF_2 and BaF_2

| J | Irrep | SrF_2 | | BaF_2 | |
|-----|--------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | | calculation | experiment [30] | calculation | experiment [30] |
| 5/2 | $^2\Gamma_8$ | 10785 | 10783 | 10715 | 10739 |
| | $^2\Gamma_7$ | 10356 | 10358 | 10333 | 10339 |
| 7/2 | $^1\Gamma_6$ | 629 | 600 | 556 | 542 |
| | $^1\Gamma_8$ | 581 | 586 | 514 | 535 |
| | $^1\Gamma_7$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | $^2\Gamma_7$ | $g=-1.41$ | - | $g=-1.41$ | - |
| | $^1\Gamma_7$ | $g=3.47$ | $g=3.441$ | $g=3.47$ | $g=3.422$ |

The agreement with the experiment is good (Table 4). Thus, to determine the three empiric parameters, more than ten experimental quantities were used. For purposes of additional verification of the G_i parameters, they were used in calculations of the cubic Yb^{3+} centers in SrF_2 and BaF_2 . We also obtained good agreement with the experiment [30] (Table 5) in the values of the energy levels and in their representation classification. The spectrum of the tetragonal Yb^{3+} center in CaF_2 was calculated as well (Table 6). In the representation classification of the levels, the calculated results agree with the data of [7]. Thus, using the three parameters G_s , G_σ , and G_π , we succeeded in describing the electronic levels and the g factors of the cubic and tetragonal centers, in the aggregate about 30 experimental quantities. This allows us to use them in what follows in calculations of the spectra of the nanoclusters.

The energy spectrum of a cluster is formed by the crystal field, exchange and resonance interactions [31]. In the case of a rare-earth ion, the spin-orbital interaction and the crystal field of one ion are much more than the exchange, magnetic dipole-dipole, and resonance interactions; because of this, we can consider the Stark levels in one rare_earth ion. Thus, after we calculated the crystal structure, we calculated as well the crystal field at a single Yb^{3+} ion located on axis C_4 . In this case, the same parameters G_i of exchange charges were used which were used also in the single centers. The electronic structure of the levels and the g factors were calculated for the hexamer Yb_6F_{36} and Yb_6F_{37} clusters.

Table 7 lists the calculated data in comparison with the experimental data. The experimental g factors were taken from [14]. The nearest environment of the Yb^{3+} ion in the hexacluster is a distorted antiprism [32].

The experimental energy levels agree well with the calculated levels of the hexacluster Yb_6F_{36} and agree significantly worse with the levels of Yb_6F_{37} .

A comparison of the calculated levels with other experiment [12], where the spectrum of $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ was also measured at significant impurity concentrations (to 30 at %), as in the preceding case, gives a good agreement for the cluster Yb_6F_{36} .

Table 6. Energy levels (cm^{-1}) and g factors of the tetragonal Yb^{3+} centers in CaF_2

| J | Irrep | $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ | |
|-----|------------|--|--|
| | | calculation | experiment [7] |
| 5/2 | Γ_7 | 10725 | 10766 |
| | Γ_6 | 10472 | 10410 |
| | Γ_7 | 10308 | 10322 |
| 7/2 | Γ_7 | 510 | 588 |
| | Γ_6 | 498 | 520 |
| | Γ_6 | 240 | 456 |
| | Γ_7 | 0 | 0 |
| | Γ_7 | $g_{\parallel}=2.29$ $g_{\perp}=3.81$ | $g_{\parallel}=2.414$ $g_{\perp}=3.801$ |

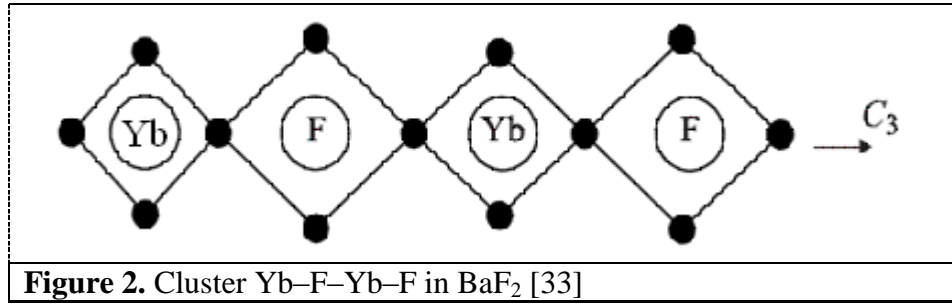
Table 7. Energy levels (cm^{-1}) and g factors of the hexamer Yb^{3+} clusters in CaF_2

| J | | Calculation | | Experiment | |
|-----|------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---|-------|
| | | Yb_6F_{36} | Yb_6F_{37} | [11] | [12] |
| 5/2 | Γ_6 | 10865 | 10916 | 10870 | 10887 |
| | Γ_7 | 10399 | 10653 | 10384 | 10400 |
| | Γ_7 | 10261 | 10183 | 10204 | 10209 |
| 7/2 | Γ_6 | 677 | 766 | 675 | 686 |
| | Γ_7 | 495 | 643 | 518 | 531 |
| | Γ_6 | 108 | 172 | 103 | 110 |
| | Γ_7 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | $g_{\parallel}=5.7$ $g_{\perp}=0$ | $g_{\parallel}=7.63$ $g_{\perp}=0$ | $g_{\parallel}=6.8$ $g_{\perp}=0$ [14] | |

Yb^{3+} ion in the hexacluster is a distorted antiprism [32]. The experimental energy levels agree well with the calculated levels of the hexacluster Yb_6F_{36} and agree significantly worse with the levels of Yb_6F_{37} . A comparison of the calculated levels with other experiment [12], where the spectrum of $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ was also measured at significant impurity concentrations (to 30 at %), as in the preceding case, gives a good agreement for the cluster Yb_6F_{36} .

5. Linear cluster Yb–F–Yb–F in BaF₂

The linear cluster Yb–F–Yb–F oriented along a trigonal axis in BaF₂ have been investigated by EPR methods [33, 34]. Ytterbium ions substitute Ba²⁺ ions and interstitial fluorines occupy the empty cubes in fluorine sublattice along the C₃ axis (Fig.2).



Crystal structure of the cluster has been calculated. The calculations predicted that fluorine cubes around Yb are compressed on 1-2% whereas cubes around F extended on 1-2%. The values of g-factors have been calculated for one ytterbium that lie between interstitial fluorines. The calculated values are $g_{\parallel}=2.12$ and $g_{\perp}=3.87$. The experimental [33,34] values are $g_{\parallel}=2.25$ and $g_{\perp}=4.02$.

Conclusions

The parameters of the exchange charge model G_s, G_{σ} , and G_{π} determined from the optical spectra of the cubic Yb³⁺ centers in CaF₂ and CdF₂ allow a successful description of the spectra of other single ytterbium centers. The calculations show that the spectrum of CaF₂:Yb³⁺, at the impurity concentrations of an order of 1 at % and higher, is due to the Yb₆F₃₆ hexamer clusters.

The inclusion of the crystal lattice relaxation during formation of the hexamer cluster shows that the lattice inside the cluster is strongly distorted, and the Yb³⁺(6) and F(12) ions lie practically on one sphere. However, the distortions quickly damp, and the F(24) fluorine atoms forming the external part of the cluster are displaced by only 0.2Å. Thus, the cluster external sizes (9.4Å) are slightly different from the corresponding distance between the ions in the pure lattice (9Å).

The calculations of crystal structure and g-factors for Yb-F-Yb-F cluster in BaF₂ are in agreement with the experiment. This points to linear cluster formation in BaF₂.

6. Acknowledgments

This study was supported by the Federal Agency for Education of the Russian Federation (state contract no. P1462 from 04.09.09).

References

- [1] C. Cao, W. Qin, J. Zhang, Y. Wang, G. Wang, G. Wei, P. Zhu, L. Wang, and L. Jin, Opt. Commun. **281**, 1716 (2008).
- [2] C. A. Ramos, C. Fainstein, and M. Tovar, Phys. Rev. B: Condens. Matter **32** (1), 64 (1985).
- [3] J. M. Baker, E. R. Davies, and J. P. Hurrell, Proc. R. Soc. London, Ser. A **308**, 403 (1968).
- [4] D. Kiro and W. Low, Phys. Rev. Lett. **20** (18), 1010 (1968).
- [5] O. V. Nazarova and T. I. Sanadze, Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR **87** (2), 329 (1977).
- [6] B. G. Berulava, R. I. Mirianashvili, O. V. Nazarova, and T. I. Sanadze, Sov. Phys. Solid State **19** (6) 1033 (1977).
- [7] V. Petit, P. Camy, J.J. Doualan, X. Portier, and R. Moncorge, Phys. Rev. B: Condens. Matter **78**, 085131 (2008).
- [8] K. I. Gerasimov and M. L. Falin, Phys. Solid State **51** (4), 721 (2009).
- [9] S. A. Kazanskii and A. I. Ryskin, Fiz. Tverd. Tela (St. Petersburg) **44** (8), 1356 (2002).
- [10] M. L. Falin, K. I. Gerasimov, V. A. Latypov, and A. M. Leushin, Appl. Magn. Reson. **26**, 617 (2004).
- [11] M. Ito, C. Gontaudier, Y. Guyot, K. Lebbou, T. Fukuda, and G. Boulon, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 1501 (2004).

- [12] G. Leniec, S. M. Kaczmarek, and G. Boulon, *Proc. SPIE–Int. Soc. Opt. Eng.* **5958**, 595825 (2005).
- [13] E. A. Ryzhova, V. N. Molchanov, A. A. Artyukhov, V. I. Simonov, and B. P. Sobolev, *Crystallogr. Rep.* **49** (4), 591 (2004).
- [14] S. A. Kazanskii, A. I. Ryskin, A. E. Nikiforov, A. Yu. Zaharov, A. Yu. Ougrumov, and G. S. Shakurov, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **72**, 014127 (2005).
- [15] V. A. Chernyshev, A. D. Gorlov, A. A. Mekhonoshin, A. E. Nikiforov, A. I. Rokeakh, S. Yu. Shashkin, and A. Yu. Zaharov, *Appl. Magn. Reson.* **14**, 37 (1998).
- [16] B. Z. Malkin, in *Spectroscopy of Solids Containing Rare-Earth Ions*, Ed. by A. A. Kaplyanskii and R. M. Macfarlane (North-Holland, Amsterdam, 1987), p. 13.
- [17] A. L. Larionov and B. Z. Malkin, *Opt. Spectrosc.* **39** (6), 637 (1975).
- [18] R. Hull, J. Parisi, R. M. Osgood, H. Warlimont, G. Liu, and B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare-Earths in Optical Materials*, (Springer, Berlin, 2005).
- [19] A. D. Gorlov, V. A. Chernyshev, M. Yu. Ugryumov, and A. V. Abrosimov, *Phys. Solid State* **47** (8), 1439 (2005).
- [20] J. D. Axe, *Phys. Rev. A* **139** (4), 1215 (1965).
- [21] J. D. Gale, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 629 (1997).
- [22] S. A. Al'tshuler and B. M. Kozyrev, *Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements* (Nauka, Moscow, 1972; Wiley, New York, 1974).
- [23] L. A. Bumagina, B. N. Kazakov, B. Z. Malkin, and A. L. Stolov, *Sov. Phys. Solid State* **19** (4), 683 (1977).
- [24] M. F. Reid, L. van Pieteron, and A. Meijerink, *J. Alloys Compd.* **344**, 240 (2002).
- [25] R. M. Sternheimer, M. Blume, and R. F. Peierls, *Phys. Rev.* **173** (2), 376 (1968).
- [26] M. V. Eremin, in *Spectroscopy of Crystals*, Ed. By A. A. Kaplyanskii (Nauka, Leningrad, 1989), p. 30.
- [27] N. V. Starostin, in *Spectroscopy of Crystals*, Ed. By A. A. Kaplyanskii (Nauka, Moscow, 1975), p. 12.
- [28] D. J. Newman and B. Ng, *Crystal Field Handbook* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [29] L. van Pieteron, M. F. Reid, R. T. Wegh, S. Soverna, and A. Meijerink, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **65**, 045114 (2002).
- [30] M. L. Falin, K. I. Gerasimov, V. A. Latypov, and A. M. Leushin, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 2833 (2003).
- [31] V. Ya. Mitrofanov, A. E. Nikiforov, and V. I. Cherepanov, *Spectroscopy of Exchange-Bonded Complexes in Ionic Crystals* (Nauka, Moscow, 1985).
- [32] A. E. Nikiforov, A. Yu. Zakharov, M. Yu. Ugryumov, S. A. Kazanskii, A. I. Ryskin, and G. S. Shakurov, *Phys. Solid State* **47** (8), 1431 (2005).
- [33] L. K. Aminov and I. N. Kurkin, *Phys. Solid State* **51** (4), 741 (2009).
- [34] L. K. Aminov, R. Yu. Abdulsabirov, M. R. Gafurov, S. L. Korableva, I. N. Kurkin, S. P. Kurzin, R. M. Rakhmatullin, and A. G. Ziganshin, *Appl. Magn. Reson.* **28**, 41 (2005).

V. A. Chernyshev, A. E. Nikiforov, A. D. Nazemnykh

Ural State University, 620000, 51 Lenin av., Ekaterinburg, Russia

e-mail: vladimir.chemyshev@usu.ru

Most of elements in rare-earth series form nanoclusters in fluorides MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Such clusters accommodate rare-earth ions, interstitial fluorines, vacancies and incorporate it into fluorite cubic structure without modifying its structural motif. Hexamer cluster is more probably in the fluorides.

The rare-earth ion in such a cluster resides in a close to axial crystal field with its parameters differing strongly from these of single cubic and tetragonal centers. Such a crystal field in particular accounts for the large ground-state g_{\parallel} factors of paramagnetic rare-earth ions. These g -factors actually approach their limiting values.

The atomic structure of the hexamer cluster and impurity centers in the hosting compound MeF_2 was established by computer simulation technique in the shell model formalism of the pair potential approximation. The crystal field and energy spectrum of Yb^{3+} ion in single centers and cluster were calculated within the model of exchange charges [1].

An analysis of EPR spectra of Yb^{3+} ions carried out for cubic centers in CaF_2 and CdF_2 recently [2]. All energy levels were classified by presentation. It let us to determine "exchange charge" parameters for ytterbium. These parameters were used for ytterbium clusters in MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

The calculations expounded optical spectrum of $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ [3,4] it at big impurity concentration (up to few percents). Various nanoclusters in $\text{BaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ have been investigated too.

The work was supported by State Contract № P1462.

- [1] Malkin B.Z. 1987 Spectroscopy of Solids Containing Rare-Earth Ions (Amsterdam: Elsevier Science) p.13
- [2] K.I. Gerasimov, M.L. Falin. Phys. of the Solid State **51**, № 4, p. 721 (2009).
- [3] Ito M., Gontaudier C., Lebbou K., Fukuda T., Boulon G., J. Phys.: Condens. Matter **16**, 1501 (2004).
- [4] G. Leniec, S.M. Kaczmarek, G. Boulon, "EPR and optical properties of $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ single crystals". Proc. SPIE, Vol. 5958, 595825 (2005)

Заключение

В эпитаксиальных гетероструктурах $\text{CdF}_2\text{:Eu}^{3+}/\text{CaF}_2/\text{Si}$ предсказано растяжение слоёв CdF_2 по толщине относительно объёмного кристалла. Показано, что оптический спектр Eu^{3+} в обоих видах примесных центров (в глубине слоя CdF_2 и на интерфейсе $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$) может быть объяснён только при наличии этого растяжения. Кроме того, в интерфейсных центрах показано присутствие зарядокомпенсирующего электрона, локализованного на ближайших ионах Cd .

Рассчитан оптический спектр кубического и тетрагонального примесных центров Sm^{3+} в $\text{CaF}_2\text{:Sm}^{3+}$. Результаты расчета хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными и могут быть использованы для их интерпретации и дополнения.

Расчётами предсказано, что в объёмных кристаллах $\text{BaF}_2\text{:Yb}^{3+}$ при концентрациях примеси, соответствующих образованию сложных дефектов, образуются линейные кластеры Yb-F-Yb-F симметрии C_3 , что согласуется с результатами ЭПР исследований.

Методами Хартри-Фока и функционала плотности (DFT) исследованы структура и динамика кристаллической решетки, а также зонная структура MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Все методы – DFT и ХФ – одинаково хорошо воспроизводят кристаллическую структуру и частоты фундаментальных колебаний MeF_2 . Метод Хартри-Фока завышает ширину запрещенной зоны вдвое, учет корреляций в методе DFT позволяет получить хорошее согласие с экспериментом. Расчеты обоими методами подтверждают ионный характер связи в MeF_2 и показывают, что описание структуры и динамики CaF_2 в оболочечной модели будет вполне адекватным.

Методами Хартри-Фока и DFT исследованы структура и динамика кристаллической решетки, а также зонная структура TiO_2 в рутил и анатаз фазах. Оба метода одинаково хорошо воспроизводят кристаллическую структуру, при адекватном выборе базисного набора. Расчеты на базисах с добавлением d и sp-орбиталей на кислород и титан, показали наилучшее согласие с экспериментальными данными, что может быть объяснено наличием поляризации в позиции кислорода.

Анализ электронной заселенности показывает наличие электронов на d-орбитали титана, а также поляризационных sp-оболочках кислорода. Расчет и анализ электронной заселенности подтверждает не чисто ионный характер связи для обеих фаз, причем связь менее ионная в анатаз фазе. Это позволяет, например при расчетах в оболочечной модели, считать, что заряд иона титана равен $2+$ а кислорода $1-$.

Метод Хартри-Фока завышает ширину запрещенной зоны TiO_2 в несколько раз, из-за неучета межэлектронных корреляций. Расчет ширины запрещенной зоны методом DFT позволяет получить хорошее согласие с экспериментом.

Список использованных источников

1. Б.П. Соболев, А.М. Голубев, П. Эрреро. Кристаллография, т.48, №1, с. 148, 2005.
2. Л.К. Аминов, И.Н. Куркин ФТТ, т. 51 № 4, 700 (2009).
3. И.Е. Мумджи, Казанский федеральный университет, частное сообщение.
4. A. Izumi, Y. Hirai, K. Tsutsui, N. S. Sokolov. Applied Physics Letters.— 1995.— Vol. 67.— Pp. 2792–2794.
5. A. Peiro, J. Peral, C. Domonogo et al. Chem. Mat. 2001.Vol. 13. Pp. 2567–2573.
6. V. A. Chernyshev, A. V. Abrosimov, S. V. Gastev et al. J.Phys.: Condens. Matter. 2007. Vol. 19. P. 395023.
7. Chernyshev V. A., Gorlov A. D., Mekhonoshin A. A., Nikiforov A. E., Rokeakh A. I., Shashkin S. Yu., Zaharov A. Yu. – *Appl. Magn. Reson.*, v. 14, p. 37-49.
8. Axe. J.D. *Phys. Rev.*, 1965, v. 139, № 4A, p. 1215.
9. Горлов А.Д., Чернышев В.А. Угрюмов М.Ю., Абросимов А.В. *ФТТ*, 2005, т. 47, № 8, с.1389-1391.
10. Электронный ресурс <http://www.crys.ras.ru/library/>
11. B.Z. Malkin. Spectroscopy of Solids Containing Rare-Earth Ions. Elsevier Science. Amsterdam. P.13. 1987.
12. Ларионов А.Л., Малкин Б.З. *Оптика и спектроскопия*, 1975, т. XXXIX, № 6, с. 1109.
13. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. –М.: Наука, 1972. -672 с.
14. Bumagina L A, Kazakov B N, Malkin B Z and Stolov A L, 1977 Sov. Phys. Solid State 19 624
15. Reid M.F., L. van Pieterse, Meijerlink A. Trends in parameters for the 4fⁿ-4fⁿ-15d spectra of lanthanide ions in crystals. Journal of Alloys and Compounds, 2002, v. 34, p. 240-245.
16. Sternheimer R.M., Blume M., Peierls R.F. Shielding of Crystal Fields at Rare-Earth Ions. *Rhys. Rev.*, 1968, v. 173, № 2, p. 376-389.
17. Еремин М.В. Теория кристаллического поля в диэлектриках. – В сб.: *Спектроскопия кристаллов*, Л.: Наука, 1989, с. 30.
18. Чернышев В.А., Никифоров А.Е., Володин В.П., Слепухин Г.С. ФТТ, т. 52, №9, 2010, с. 1746.
19. V A Chernyshev, A V Abrosimov, S V Gastev, A V Krupin, A E Nikiforov, J K Choi, R J Reeves, S M Sutorin and N S Sokolov, J. Phys.: Condens. Matter **19** (2007) 395023 .
20. Newman D J and Ng B 2000 *Crystal Field Handbook* (Cambridge: Cambridge University Press) p 290.
21. van Pieterse L, Reid M F, Wegh R T, Soverna S and Meijerink A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 045114.
22. В. Важенин, В. Чернышёв, В. Гусева, Потапов А.П., Артемов М.Ю. ФТТ. т. 50, № 3, 2008, с. 411.
23. Л.К. Аминов, И.Н. Куркин. ФТТ, т. 51, № 4, 2009, с. 700
24. M. Falin, K. Gerasimov, B. Kazakov, M. Yakshin. Appl. Magn. Reson. 1999, Vol. 17. p. 103.
25. L. K. Aminov, R. Yu. Abdulsabirov, M. R. Gafurov, S. L. Korableva, I. N. Kurkin, S. P. Kurzin, R. M. Rakhmatullin, and A. G. Ziganshin, Appl. Magn. Reson. **28**, 41 (2005).
26. A. Izumi, N. Matsubara, Y. Kushida et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997, Vol. 36, no. 3B, p. 1849.
27. W. Saitoh, K. Yamazaki, M. Tsutsui et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1998, Vol. 37, no. 10A. p. L1849.
28. Р.Ф. Казаринов, Р.А. Сулис. Физ. Техн. Полупров. 1971, т. 5, с. 797.
29. С.В. Гастев. ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Частное сообщение.
30. О. В. Ковалёв.— М.: Наука, 1986. 386 с.
31. J.-P. Wells, R.J Reeves. Phys. Rev. B., 2000, vol. 61, p. 13593.
32. M. Catti, R. Dovesi, A. Pavese, V. R. Saunders. J. Phys.: Condens. Matter 3, 1991, p. 4151

33. White G.K., J. Phys. C: Solid State Physics, 13, 4905, (1980).
34. Жуков В.П. Зайнуллина В.М. ФТТ, 1998, т. 40, №11, с.2019.
35. L. Dagens, F. Perrot. Phys. Rev. B, 1972, v. 5, № 2, p. 641.
36. Lownders R.P., J. Phys.C: Solid State Phys., 1971, v.4, № 18 p. 3083.
37. Denham P., Field G.R., Morse P.R.L., Wilkinson G.R. –Proc. Roy. Soc. Lond., 1970, v.317, № 1528, p.55
38. F. Cora. Mol. Phys. 103, 2483-2496 (2005).
39. Jessica Scaranto and Santi Giorgianni. J. Mol. Struct. THEOCHEM 858, 72-76 (2008)
40. Valenzano, F.J. Torres, K. Doll, F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, Dovesi Z. Phys. Chem. 220, 893-912 (2006).
41. M.D. Towler, N.L. Allan, N.M. Harrison, V.R. Saunders, W.C. Mackrodt. Phys. Rev. B 50, 5041-5054 (1994).
42. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Phys. Rev. B 37, 785–789 (1988).
43. Lee C, Ghosez P and Gonze X Phys. Rev. B 50 13379, 1994
44. J. P. Perdew and A. Zunger Phys. Rev. B 23, 5048–5079 (1981).
45. T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki J. Raman Spectrosc. 7, 321, 1978
46. Mikami M, Nakamura S, Kitao O and Arakawa H Phys.Rev. B 66 155213, 2002